

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DE PHARMACIE DE NANCY

POUR OBTENIR

le Titre de Docteur de l'Université de Nancy

PAR

Michel RÉNÉ

PHARMACIEN

Ex-Chef de travaux délégué (Physique) à la Faculté de Pharmacie de Nancy
Diplômé d'Études Supérieures de Chimie Biologique
Diplômé d'Études Spéciales de Sérologie Appliquée
Diplômé de Microbiologie et de Sérologie (Université)
Diplômé d'Optique Scientifique et Appliquée

Né le 4 Juillet 1930, à LEVALLOIS-PERRET (Seine)

Contribution à l'analyse spectrale rapide d'émissions lumineuses faibles

Soutenue le 4 Juin 1960, devant la Commission d'Examen

Président.	M. le Doyen F. KAYSER
Juges	M. le Professeur A. BERNANOSE
	M. le Professeur J.-M. BLOCH



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555809_0018

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DE PHARMACIE DE NANCY

POUR OBTENIR

le Titre de Docteur de l'Université de Nancy

PAR

Michel RÉNÉ

PHARMACIEN

Ex-Chef de travaux délégué (Physique) à la Faculté de Pharmacie de Nancy

Diplômé d'Études Supérieures de Chimie Biologique

Diplômé d'Études Spéciales de Sérologie Appliquée

Diplômé de Microbiologie et de Sérologie (Université)

Diplômé d'Optique Scientifique et Appliquée

Né le 4 Juillet 1930, à LEVALLOIS-PERRET (Seine)

Contribution à l'analyse spectrale rapide d'émissions lumineuses faibles

Soutenue le 4 Juin 1960, devant la Commission d'Examen

Président.

M. le Doyen F. KAYSER

Juges

M. le Professeur A. BERNANOSE

M. le Professeur J.-M. BLOCH

THÈSE

À LA FACULTÉ DE MÉDECINE DE PARIS

Le JURY de Médecine de l'Université de Paris

Président : M. [Nom]

Membres : M. [Nom]

M. [Nom] : Président du Jury

M. [Nom] : Membre du Jury

M. [Nom] : Membre du Jury

M. [Nom] : Membre du Jury

M. [Nom] : Membre du Jury

M. [Nom] : Membre du Jury



Contenu : [Text]

Page 1 de [Text]

[Text]

[Text]

[Text]

[Text]

[Text]

[Text]

UNIVERSITE DE NANCY
FACULTE DE PHARMACIE
ADMINISTRATION

DOYEN

Professeur : F. KAYSER

ASSESSEUR

Professeur : A. MEUNIER

SECRETAIRE

B. SEUROT

Personnel Enseignant

Professeurs

M.	MEUNIER A.	Pharmacie galénique
Mlle	FRANCOIS M.Th.	Matière médicale
MM.	KAYSER F.	Chimie
	FRANQUET R.	Botanique
	MARCHAL J.G.	Microbiologie
	STEIMETZ E.	Sciences naturelles
	BLOCH J.M.	Toxicologie
	SOLEIL J.	Pharmacie chimique
	BERNANOSE A.	Physique
Mlle	BESSON S.	Pharmacodynamie

Maître de Conférences Agrégé

M.	BENE R.	Microbiologie
----	---------	---------------

Chargés de cours complémentaires

M.	MEUNIER A.	Hydrologie
Mlle	FRANCOIS M.TH.	Hygiène
MM.	KAYSER F.	Biochimie technique
	FRANQUET R.	Cryptogamie
	MARCHAL J.G.	Parasitologie
	STEIMETZ E.	Mycologie-Minéralogie
	BLOCH J.M.	Chimie minérale
	SOLEIL J.	Chimie organique
	BERNANOSE A.	Optique et Acoustique
	GRANGER (Professeur à la Faculté de Droit)	Déontologie
Mlle	BESSON S.	Techniques spéciales et méthodes modernes d'analyses
M.	BENE R.	Bactériologie
M.	ANZIANI P.	Caractères analytiques des sels
Mme	LASSEUR A.	Techniques spéciales d'analyses bactériologiques.
MM.	MIRJOLET M.	Chimie analytique.
	PIERFITTE M.	C.E.S. Chimie biologique

Chefs de Travaux

M.	ANZIANI P.		Chimie
Mme	LASSEUR A.		Microbiologie - Parasitologie
MM.	MIRJOLET M.		Sciences pharmaceutiques
	PIERFITTE M.		Chimie biologique
	VILLOUTREIX J.	(Délégué)	Micrographie
	MARTIN J.A.	(Délégué)	Chimie
Mlle	GIRARD Th.	(Déléguée)	Microbiologie technique
Mlle	LAURENT F.	(Déléguée)	Physique

Doyen honoraire: M. RICHARD, Recteur de l'Académie de Montpellier.

Professeurs honoraires: M. CORDEBARD - M. DOURIS.

A NOTRE PRESIDENT DE THESE

Monsieur le Professeur F. KAYSER
Doyen de la Faculté de Pharmacie de Nancy

A NOS JUGES

Monsieur A. BERNANOSE
Professeur de Physique
notre Maître de Thèse,

Monsieur J.M. BLOCH
Professeur de Toxicologie

A TOUS NOS MAITRES de la FACULTE de PHARMACIE
de Nancy

HOMMAGE RESPECTUEUX ET RECONNAISSANT POUR
LEUR ENSEIGNEMENT.

A LA MEMOIRE DE MON PERE

A MA MERE

A MA FEMME ET MES DEUX ENFANTS

AUX MIENS

A MES AMIS.

- A V A N T P R O P O S -
=====

En Octobre 1955, nous nous vîmes attribuer par Monsieur le Recteur de l'Académie de Nancy, de Monsieur le Doyen F. KAYSER et de nos Maîtres de la Faculté de Pharmacie de Nancy, la charge des travaux pratiques de Physique ainsi que la fonction d'assistant au laboratoire de Physique.

Monsieur le Professeur A. BERNANOSE qui nous réserva toujours le meilleur accueil lorsque nous lui demandions conseil et qui nous initia avec une très grande bienveillance aux travaux usuels du laboratoire, nous proposa bientôt de choisir un sujet de thèse.

A cette époque, Monsieur P. VOUAUX terminait la partie expérimentale de sa thèse: "Sur la mise en évidence de l'électroluminescence chez certains composés organiques". (44)

Il étudiait les spectres d'émission des cellules électroluminescentes et utilisait à cet effet un spectrographe nouvellement acquis d'une luminosité exceptionnelle (Spectrographe C_I de HUET). Ces cellules étant des sources lumineuses très faibles, il fallait que les plaques photographiques, judicieusement choisies, soient exposées très longtemps (de 45 minutes à plusieurs heures), ce qui

obligeait, pour que cette méthode d'analyse reste valable, à tenir compte des écarts apportés à la loi de réciprocité des plaques photographiques.

Nous assistions là aux difficultés que présente toute spectrographie de source lumineuse faible (luminescence, fluorescence, phosphorescence, etc..). La longue durée de l'exposition s'oppose à l'étude de phénomènes limités dans le temps.

Nous fûmes donc séduit par l'idée de contribuer à la recherche d'un principe d'analyse spectrale électronique rapide et si possible instantané, applicable aux sources lumineuses faibles.

Le laboratoire nous offrait un équipement spécialisé de photométrie et de spectrographie; grâce à un petit atelier autonome, il était possible de réaliser sur place la construction des dispositifs électroniques et électromécaniques tout en bénéficiant des services de l'atelier de la Faculté.

Dès lors, Monsieur A. BERNANOSE nous encouragea à de tels travaux.

Avant d'exposer mon travail, il m'est particulièrement agréable d'exprimer à tous mes maîtres de la Faculté de Pharmacie de Nancy mes remerciements et ma respectueuse reconnaissance.

Que Monsieur le Doyen F. KAYSER veuille bien trouver ici le témoignage de ma reconnaissance pour l'accueil bienveillant qu'il m'a toujours réservé et pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider cette thèse.

Je tiens à exprimer à Monsieur le Professeur A. BERNANOSE, mon

maître de Thèse, l'assurance de toute ma gratitude et de mon respectueux attachement pour m'avoir apporté constamment l'aide et les directives nécessaires à l'évolution de mes travaux et pour avoir mis son laboratoire à mon entière disposition.

Monsieur le Professeur J.M. BLOCH a accepté de juger mon travail. Je l'en remercie bien vivement et le prie d'accepter le témoignage de ma sincère reconnaissance.

Grâce à Monsieur le Médecin Lieutenant-Colonel VIDAILHET, médecin chef du Centre d'Expertise médical du personnel navigant de la 1ère région aérienne, j'ai pu garder quelques contacts avec la Faculté, particulièrement utiles pour l'avancement de mes travaux. Je le prie de bien vouloir agréer l'expression de mes sentiments reconnaissants.

Je remercie Monsieur J. VILLOUTREIX de m'avoir aidé grâce à l'installation photographique du laboratoire de Chimie Biologique.

Je remercie tous mes camarades des laboratoires de Physique ainsi que Monsieur JEAN et Mademoiselle PIERSON, pour l'aide qu'ils m'ont apportée au cours de mes travaux.

Monsieur JACQUOT a toujours exécuté avec soin et obligeance les travaux que nous lui demandions. Je l'en remercie aussi bien vivement.

- I N T R O D U C T I O N -
=====

Au moment d'orienter nos recherches, deux catégories de solutions s'offraient à nous:

I) Modifier les méthodes classiques d'enregistrement des spectres tout en conservant l'optique des dispositifs.

II) Avoir recours à un dispositif original dépourvu de l'optique classique des analyseurs de lumière.

I - MODIFICATION DES METHODES D'ENREGISTREMENT DES SPECTRES AVEC UN ANALYSEUR DE LUMIERE CLASSIQUE.

Rappelons tout d'abord les méthodes classiques d'enregistrement des spectres:

a) Enregistrement photographique par un spectrographe.

C'est une méthode très satisfaisante dans les cas courants grâce à l'existence de plaques panchromatiques à émulsion rapide sensibles à tout le spectre visible; c'est le procédé normal.

b) Enregistrement par récepteur calorimétrique.

Un thermomètre dont le réservoir filiforme pouvait être déplacé dans le plan du spectre grâce à une vis micrométrique a été utilisé notamment pour l'étude des spectres infra-rouges.

Puis le thermomètre a été remplacé par un couple thermoélectrique constitué par un fil "Constantan-Manganine" fixé entre deux supports de cuivre. La manganine noircie reçoit la radiation à étudier; le constantan est soustrait à l'action du rayonnement. On a utilisé enfin, malgré sa fragilité, le "Bolomètre", thermomètre à résistance de très grande sensibilité.

De nouveaux récepteurs à base de semi-conducteurs peuvent permettre actuellement de réaliser de nouveaux montages de ce type.

Tous ces dispositifs sont très délicats à régler; ils ont l'avantage, par contre, d'indiquer directement les quantités d'énergie reçue.

c) Enregistrement photoélectrique.

On trouve ici toute la série des spectrophotomètres. Ce sont des dispositifs utilisant l'optique plus ou moins modifiée d'un spectrographe à prisme ou à réseaux, le récepteur étant une cellule photoélectrique ou un photomultiplicateur recevant par une fente définie placée dans le plan du spectre toutes les portions du spectre tour à tour.

Il existe aussi des appareils plus complexes et plus spé-

cialisés : les "quantomètres".

Ce sont des dispositifs utilisant l'optique des spectrographes à réseaux; le récepteur est alors constitué par un jeu de cellules photoélectriques ou de photomultiplicateurs (jusqu'à 40) placés chacun derrière une fente rigoureusement définie (la constance de la température et du degré hygrométrique de l'air doit être absolument respectée dans la salle.- Influence sur la dilatation des fentes).

Ces fentes sont placées dans le plan du spectre au niveau de certaines longueurs d'onde déterminées en fonction de l'utilisation de l'appareil. Il existe parmi ces dispositifs de nombreuses variétés et la littérature scientifique en donne de nombreuses descriptions. Citons les noms de BUCKERT (H) (13), ROSSMARK (H.H.K.) (42), HOLMES (F) (27), BARRY (W) (3), KREMPLE (H), DORSCH (R) & PFUNDT (H) (38), MENZIES (A.C.) & SKINNER (J) (33), HASLER (M.F.), DAVIDSON (E) & ORR (E) (25), DIEKE (G.H.) (20), etc ...

Lors de l'analyse, chaque tube charge un condensateur; la lecture se fait soit par lecture au voltmètre à lampe, soit par utilisation d'un enregistreur à plume.

Il nous importait donc de comparer, de notre point de vue, ces diverses méthodes.

I) les dispositifs photographiques totalisent les impressions reçues, de sorte qu'en améliorant la qualité de la plaque photo-

graphique, on peut espérer augmenter la sensibilité du procédé, mais là on est limité par les possibilités techniques habituelles.

WEISER (H.B.) (45),(46) avait utilisé autrefois une méthode photographique rudimentaire d'analyse spectrale de sources lumineuses "faibles" en évitant l'utilisation des montages dispersifs. La méthode décrite consistait à utiliser des écrans colorés en contact avec la plaque photographique. L'oxyluminescence des organo-magnésiens a été étudiée par exemple en interposant entre le liquide luminescent et la plaque photographique des écrans colorés très minces d'absorption connue. Cet auteur déterminait ainsi grossièrement par développement des plaques la région du spectre où il y avait transmission. Il serait peut-être possible, en multipliant le nombre des écrans et en les utilisant simultanément, d'améliorer le procédé.

De manière générale, l'enregistrement photographique, avec les dispositifs optiques courants, a une limite de sensibilité bien définie et ne peut guère être applicable à une méthode rapide d'analyse spectrale de sources lumineuses faibles. Les nombreuses méthodes de cinéspectrographie et la méthode de MAEDER (D.) et MIESCHER (E.) (32) que nous citons plus particulièrement, ne s'appliquent qu'aux sources intenses (°).

(°)- Ces auteurs utilisaient un miroir polygonal tournant autour d'un axe horizontal. Ils réalisaient avec ce dispositif un balayage vertical de la lumière à analyser sur la fente du spectrographe et examinant le cliché obtenu suivant sa hauteur, déduisaient éventuellement la variation rapide du spectre.

2) Les dispositifs calorimétriques représentent surtout, semble-t-il, un pis-aller utilisable pour l'étude des spectres infrarouges. Le plus souvent leur inertie reste grande; on sait cependant réaliser actuellement des bolomètres ayant une constante de temps de 0,01 seconde. C'est ainsi que BAKER (E.B.) et ROBB (C.D.) (2) l'ont utilisé avec un galvanomètre rapide de Moll; KING (J.), TEMPLE (R.B.) et THOMPSON (H.W.) (29) d'une part et DALY (E.F.) (16), d'autre part, l'ont employé en liaison avec un oscillographe cathodique comme enregistreur.

3) Ce sont les dispositifs à enregistrement photoélectrique qui sont considérés actuellement comme les plus sensibles, d'où la grande variété des spectrophotomètres.

ROBIN (Mme S.) (40) en a d'ailleurs donné un excellent historique et a fait une revue de l'appareillage entre 1949 et 1955.

HANSEN (G.) (24) a comparé avec précision les possibilités de l'oeil, de la plaque photographique et des récepteurs photoélectriques pour les recherches spectrophotométriques en réalisant une égalité du temps de la mesure et de la sensibilité de l'oeil, de la plaque photographique et du récepteur photoélectrique.

MILAZZO (G.) (35) a publié une étude comparative entre l'enregistrement photographique et l'enregistrement photoélectrique; il a examiné les erreurs à attendre dans les deux cas.

Etant amené ainsi à ne retenir que le récepteur le plus sensible et le moins inerte, nous avons réservé une partie de notre travail aux récepteurs photoélectriques associés à un dispositif

optique (dispositifs spectrophotoélectromécaniques).

II - DISPOSITIFS DEPOURVUS DE L'OPTIQUE CLASSIQUE DES ANALYSEURS DE LUMIERE.

Il serait séduisant de pouvoir éliminer l'emploi des dispositifs optiques dispersifs qui entraînent une limitation des faisceaux lumineux incidents.

Très peu de dispositifs de ce type ont été imaginés car il faut faire appel à un récepteur dont une propriété est d'être modifiable en fonction de la longueur d'onde, c'est-à-dire de l'énergie de la radiation.

C'est ainsi qu'on peut jouer sur la tension d'alimentation d'une cellule photoélectrique comme l'ont fait SZIKLAI (G.C.) et SCHROEDER (A.C.) (43). Leur montage appelé "electronic spectroscopy" est d'ailleurs resté sans suite dans la littérature scientifique.

Ces auteurs américains appliquant le principe de l'équation photoélectrique d'Einstein (1905) exposent la réalisation d'un spectroscope entièrement électronique, à lecture instantanée et dépourvu d'optique. Ils utilisent comme récepteur de lumière un ou deux phototubes (°) et comme appareil de lecture l'écran d'un oscil-

(°) Cellules photoélectriques 929 R.C.A. - Ces auteurs travaillaient à l'époque aux laboratoires de la "Radio Corporation of America" et disposaient d'un matériel particulièrement étudié.

loscope.

On a, d'une part, pour une radiation lumineuse considérée comme un mouvement:

$$\lambda = \frac{V}{f}$$

λ : longueur d'onde

V : vitesse de la lumière dans un milieu transparent défini

f : fréquence de la radiation.

Mais, d'autre part, d'après la théorie de PLANCK, précisée par la suite par EINSTEIN, on admet qu'une émission lumineuse est discontinue et que les "grains d'énergie" ou "photons" ainsi émis sont suffisamment rapprochés dans le temps et l'espace pour donner l'impression d'une émission continue.

Une radiation peut aussi dans certaines conditions fournir l'énergie nécessaire à l'extraction des électrons contenus dans un métal convenablement choisi.

EINSTEIN admet que chaque photon possède une énergie cinétique proportionnelle à la fréquence de la radiation. On écrit ainsi:

$$E_c = \frac{1}{2} m v^2 = h f$$

$h = 6,6245 \cdot 10^{-27}$ erg.s étant la constante de PLANCK.

L'énergie apportée par un photon sur une surface photosensible sert à extraire un électron de ce métal (W_0 : travail d'extraction) et lui imprimer une vitesse initiale "u" .

$$h f = W_0 + \frac{1}{2} m_0 u^2$$

m_0 = masse de l'électron extrait.

$$\text{Or } W_0 = e U$$

e : charge de l'électron

U : potentiel seuil auquel l'émission a lieu.

Il en résulte que :

$$hf = eU + \frac{1}{2} m_0 u^2$$

Or h , e et $\frac{1}{2} m_0 u^2$ sont des constantes, par conséquent le potentiel seuil pour lequel l'émission d'électrons a lieu est une fonction directe de la fréquence.

Autrement dit, si on suppose qu'une radiation monochromatique illumine une cellule photoélectrique, cette cellule ne pourra débiter un courant d'intensité " i " que lorsque la différence de potentiel qui lui sera appliquée sera supérieure à une différence de potentiel - seuil, caractéristique (pour une surface photoélectrique déterminée) de la longueur d'onde de la radiation.

Dans le cas où une radiation polychromatique illumine la cellule photoélectrique, il y a autant de valeurs définies de " U " que de valeurs définies de " λ ".

Il paraît donc possible, en faisant varier périodiquement le potentiel d'une surface photosensible illuminée, d'obtenir un courant qui, débitant dans une résistance, fournira en fonction du temps aux bornes de cette résistance une différence de potentiel "fonction de la répartition spectrale de l'énergie" et définissant ainsi la source lumineuse.

Georges C. SZIKLAI et Alfred C. SCHROEDER (43) présentèrent sur ce principe un dispositif photoélectrique que nous avons tout d'abord monté à notre tour après lui avoir fait subir quelques modifications.

Nous l'étudierons et serons amené à le discuter. Nous présenterons ensuite, basé sur un principe analogue, nos travaux réalisés en vue de mettre au point un appareil utilisant un photomultiplicateur (augmentation de la sensibilité).

o
o o

- C H A P I T R E I -

=====

DISPOSITIFS SPECTROPHOTOELECTROMECANIKES

PRINCIPE - APPAREILLAGE

==

1°) G E N E R A L I T E S

=====

Nous avons réalisé ces dispositifs en utilisant des analyseurs de lumière classiques (spectrographes) fonctionnant normalement ou en sens inverse, mais en modifiant leur système d'enregistrement. A cet effet il fallait choisir un récepteur très sensible et lui adapter un appareil de lecture commode.

A) Choix du récepteur de lumière.

Nous avons expliqué pourquoi notre choix s'est trouvé orienté vers les récepteurs photoélectriques.

a) Les cellules photoélectriques employées par les constructeurs sur des appareils tels que photomètres, spectrophotomètres, etc.. qu'elles soient des photopiles, des phototubes à vide ou des cellules à gaz présentent cependant un certain nombre d'inconvénients graves.

α) Les cellules à couche d'arrêt au sélénium ne sont guère utilisables sans système de compensation. En effet, l'intensité qu'el-

les sont susceptibles de débiter dans une résistance faible est très appréciable mais leur réponse, à des sources lumineuses de même intensité, est loin d'être fidèle notamment quand les mesures sont entrecoupées de surexpositions à la lumière incidente; elles sont aussi mal adaptées à des mesures rapides de lumière. On les a cependant utilisées en lumière modulée, ce qui permet l'utilisation commode d'amplificateurs à lampe d'où une grande sensibilité. C'est ainsi que BLET (G.) (9) a décrit un tel montage appliqué à la spectrographie.

β) Les cellules photoélectriques à vide (anode en tungstène et cathode constituée par une pellicule de métal pour lequel le travail d'extraction libérant les électrons est faible (Césium, Potassium, Sodium, etc...)) auraient été beaucoup plus aptes à répondre à nos besoins à cause de leur fidélité. Nous ne les avons cependant pas choisies car elles ont l'inconvénient de n'avoir une sensibilité appréciable qu'avec un amplificateur électronique bien adapté, ce qui est toujours assez délicat à obtenir. Elles ont été, pendant longtemps, largement utilisées autrefois. BLANQUET (P.) (8) devant l'essor des spectrophotomètres, mentionne les précautions à prendre pour leur usage. Le spectrophotomètre enregistreur B.G. 20I (49) a été proposé pour l'étude du spectre visible; il est constitué par un monochromateur, une cellule photoélectrique, un amplificateur et un enregistreur. DAUVILLIER (A.) (18) a proposé un spectromètre enregistreur à cellules photoélectriques pour éclaircissements crépusculaires. ORSAG (J.) (37) a proposé pour la spectrographie d'émission un équipement à lecture directe adaptable à un

spectrographe classique. L'appareillage est constitué par deux cellules photoélectriques: l'une fixe enregistrant l'intensité d'une raie caractéristique convenablement choisie de l'élément référence, l'autre mobile dans le plan focal enregistrant les raies des autres éléments à doser.

Remarque:

Nous avons essayé d'étudier les cellules à vide sans système amplificateur, mais avec un oscillographe cathodique et en lumière modulée. Nous n'avons évidemment pas obtenu une sensibilité suffisante pour notre problème particulier. Nous croyons cependant opportun de décrire ce montage qui pourrait éventuellement se prêter à d'autres applications.

Supposons une cellule photoélectrique à vide illuminée dont les bornes sont directement reliées à l'entrée du circuit commandant les plaques verticales d'un oscilloscope cathodique dont on a supprimé le balayage horizontal interne, les plaques déviatrices étant commandées par l'intermédiaire des condensateurs de liaison; on observe bien sur l'écran de l'oscilloscope les variations de différence de potentiel aux bornes de la cellule.

Si cette cellule est illuminée par une lampe à incandescence alimentée en courant continu, le point dessiné sur l'écran de l'oscilloscope par le faisceau inscripteur est immobile. Si on intercale brusquement entre la source lumineuse et la cellule une plaque opaque, la différence de potentiel aux bornes de la cellule change et le point reçoit une impulsion dans l'axe vertical puis reprend ensuite sa position initiale. Si la source lumineuse choisie est alors un tube fluorescent alimenté comme à l'ordinaire en courant alternatif, le tube émettant une lumière périodiquement modulée, le point se déplace sur l'axe vertical de l'écran avec la période de modulation de la luminescence. L'amplitude du déplacement du spot étant constante, ceci se traduit par un balayage vertical du spot dont la longueur à partir de l'origine est, si l'amplification inhérente à l'oscilloscope est correcte, fonction de l'intensité lumineuse des radiations incidentes.

Nous citons ici l'application de cette idée à la réalisation d'un photomètre pratique dans un laboratoire où on peut disposer d'un oscilloscope cathodique:

Si on intercale une cuve à faces parallèles entre un tube germicide et la surface photosensible d'une cellule à vide au césium dont les bornes sont appliquées aux bornes verticales d'un oscilloscope, l'élongation verticale du spot, mesurée à 0,25 mm. près

à partir de l'origine, varie exponentiellement en fonction de la dilution d'une même solution placée dans la cuve à faces parallèles. Pour augmenter la précision des mesures, il faut utiliser des filtres sélectifs convenablement choisis.

Ce dispositif photométrique original a deux avantages essentiels:

1°) par sa qualité la cellule peut supporter sans inconvénient des surexpositions à une lumière forte et il est donc inutile d'y ajouter un système de compensation si la source lumineuse périodique a une amplitude constante.

2°) le choix d'une longueur d'onde correcte pour la lecture est facilité par l'emploi du spectre du mercure qui peut donner, grâce à des écrans courants, des radiations pratiquement monochromatiques.

On peut réaliser une variante de ce montage en utilisant comme appareil de lecture un pH-mètre:

Une cellule photoélectrique à vide branchée directement à l'entrée d'un pH-mètre HEITO à lecture directe donne des mesures aisées et stables avec des éclairagements continus très faibles. Ici la lumière continue contribue à la formation de nuages d'électrons autour des électrodes se traduisant par une différence de potentiel mesurable au pH-mètre à lecture directe.

γ) Les cellules photoélectriques à gaz ne présentent pas d'avantages réels sur les cellules à vide. Leur sensibilité est un peu plus élevée, mais elles sont très sensibles aux surcharges qui peuvent faire naître une décharge par effluves et ainsi détériorer la surface sensible.

b) Les cellules multiplicatrices d'électrons ou photomultiplicateurs ajoutent à la fidélité des cellules à vide une sensibilité considérablement accrue (de l'ordre de plusieurs millions), ce qui rend inutile l'emploi d'amplificateurs extérieurs toujours délicats.

Le principe du photomultiplicateur fut formulé par SLEPIAN

en 1919 (50) . Les premiers modèles fabriqués en série apparurent peu avant la dernière guerre. Ils se perfectionnèrent notamment depuis 1945, date à laquelle ils avaient trouvé dans l'industrie, en particulier grâce aux utilisations dans les recherches de radio-activité, des débouchés en rapport avec leurs remarquables possibilités. Ils présentent maintenant toutes les qualités requises pour la photométrie des très faibles éclairagements: faible bruit de fond, proportionnalité du courant de sortie au flux lumineux incident, très grande sensibilité.

Ils sont donc actuellement largement utilisés en spectrophotométrie et en spectrographie. BAILEY (G.L.J.) (1) a exposé par exemple les qualités demandées aux photomultiplicateurs pour leur application à l'analyse des métaux. KLEMAN (B.) (30) a utilisé, à l'arrière d'un spectrographe, des cellules multiplicatrices d'électrons pour étudier la structure hyperfine du mercure par une méthode d'exploration. NAISH (J.M.) (36) utilisant un spectrographe à prisme emploie deux photomultiplicateurs donnant des indications proportionnelles aux intensités lumineuses émises. COLLIER (H.B.) et BARSCHEL (R.P.) (14) ont équipé un spectrophotomètre BECKMANN avec un P.M. ,ce qui leur permet, en augmentant la sensibilité, d'utiliser des fentes plus étroites et d'avoir ainsi une meilleure définition. KLEMAN (B.) (30) a proposé une exploration du spectre par un photomultiplicateur . METHA (G.H.) & JOSHI (R.D.) (34), ont donné un dispositif d'enregistrement des spectres par un photomultiplicateur. DEJARDIN (G.), JANIN (J.) & PEYRON (M.) (19) ont proposé un dispositif d'analyse spectrale infra-rouge se composant

d'un réseau et d'un récepteur (convertisseur d'image et photomultiplicateur). BREHM (R.C.) (12) a présenté un analyseur spectrochimique à lecture directe utilisant un dispositif optique et un photomultiplicateur. LUBBERS (D.) & NIESEL (W.) (31) décrivent un spectrophotomètre à photomultiplicateur à lecture instantanée permettant d'enregistrer des variations rapides d'absorption.

Malgré le nombre de ces travaux, nous nous proposons un but assez différent; celui d'obtenir, à partir de dispositifs simples, des mesures rapides avec le maximum de pouvoir de résolution possible.

Le laboratoire possédait l'installation qui avait servi à COMTE (M.) (15) et à VOUAUX (P.) (44). Il s'agissait de la cellule construite par le Professeur A. LALLEMAND.

Nous avons été amené à utiliser aussi d'autres photomultiplicateurs, notamment le P.M. 93I R.C.A., le P.M. I.P. 2I R.C.A. et le P.M. 53 AVP S.A. "La Radiotechnique".

Ces photomultiplicateurs ont une couche photoémissive à l'antimoniure de césium et, de ce fait, fournissent une réponse spectrale normale de 0,23 micron à 0,5 micron et très appréciable, bien que décroissante, de 0,5 à 0,7 micron.

B) Choix de l'appareil de lecture.

Il fallait un lecteur adaptable aux photomultiplicateurs, doué d'une inertie aussi faible que possible.

Nous avons deux séries de possibilités:

1°) Enregistrement électrochimique. - Un enregistreur à plume sensible et robuste, tel qu'un appareil d'électrocardiographie, est de très faible inertie. HEIGL (J.J.), DUDENBOSTEL (B.F.), BLACK (J.F.) & WILSON (J.A.) (26) avaient d'ailleurs déjà proposé un spectromètre Raman à enregistrement direct utilisant en particulier un photomultiplicateur et un inscripteur à plume.

2°) Enregistrement électronique. - Il peut être réalisé par un oscillographe cathodique, appareil bien adapté à l'étude de différences de potentiel rapidement variables. De nombreux auteurs l'ont utilisé, en effet, comme lecteur-enregistreur, KING (J.), TEMPLE (R.E.) & THOMPSON (H.W.) (29) d'une part, DALY (E.F.) (16) d'autre part, l'ont employé avec leurs méthodes calorimétriques d'exploration de l'infra-rouge. GOLAY (M.J.E.) (23) utilisant un spectromètre a obtenu une vue panoramique de petits domaines de spectres infra-rouges sur l'écran d'un oscillographe cathodique. POWEL (H.) (39) a proposé un spectromètre infra-rouge dont le lecteur est un oscilloscope. JUPE (J.H.) (28) a décrit un spectromètre à présentation visuelle sur écran cathodique. FUNFER (E.) (22) a décrit un appareil pour l'enregistrement des spectres optiques sur l'écran d'un oscilloscope par l'intermédiaire d'un transformateur d'image. ROHNER (L.) & STRUTT (M.J.O.) (41) ont monté un spectrographe automatique à filtre à lecture directe sur oscilloscope. Citons encore les travaux de BEITZ (R.C.) (7), de BLET (G.) (10), de DIEKE (G.H.) & GROSSWITE (H.M.) (21) qui proposèrent des dispositifs d'analyse spectrale à lecture sur oscilloscope.

Notons que le faible courant débité par les photomultiplicateurs (de l'ordre du microampère) nécessite cependant, pour obtenir une sensibilité convenable, un oscilloscope dont le système d'amplification à lampe est particulièrement soigné. Nous avons choisi l'oscilloscope HEATHKIT (type OM - 1) reçu en pièces détachées, monté et réglé par nos soins.

Outre la partie réceptrice (Photomultiplicateur et oscillographe cathodique) il fallait, pour réaliser une analyse spectrale instantanée, adjoindre un dispositif électromagnétique de balayage du spectre (Dispositifs spectrophotoélectromécaniques).

II°) P R I N C I P E d e s M O N T A G E S I M A G I N É S.

=====

Nos travaux peuvent être rattachés à deux types d'emploi des systèmes dispersifs que constituent les spectrographes habituels.

A) Premier type : "Utilisation directe du spectrographe".

(Le sens de la lumière dans le spectrographe est le sens normal).

Une source lumineuse est placée devant la fente d'un spectrographe; ses rayons sont rendus parallèles par un objectif; ils tombent ensuite sur le prisme qui sépare les différentes radiations qui sont concentrées ensuite sur la partie réceptrice par l'objectif photographique. Le récepteur est ordinairement une plaque photographique. Il est remplacé ici par un photomultiplicateur placé au delà du plan de la plaque photographique (plan où l'image du spectre est nette). Dans ce plan un balayage mécanique du spectre est réalisé par un élément approprié.

B) Deuxième type : "Utilisation inversée du spectrographe".

(Application du principe du retour inverse de la lumière).

Pour réaliser l'enregistrement photographique d'un spectre de

fluorescence, il faut pratiquement perdre le moins de lumière possible. On a donc l'habitude de disposer la source fluorescente de telle sorte qu'une lentille auxiliaire lui donne une image dans le plan de la fente du spectrographe et le réglage total se fait par application du principe du retour inverse de la lumière. Pour ce faire, on place approximativement dans le plan de la plaque photographique une source lumineuse polychromatique (lampe à incandescence par exemple) et on cherche sur un écran l'image nette de la fente. La couleur de l'image observée sur l'écran dépend de la place de la source lumineuse dans le plan de la plaque photographique.

En effectuant un mouvement de translation de cette source lumineuse de manière à parcourir toute la longueur de l'aire considérée, on observe approximativement et successivement sur l'écran toutes les couleurs du spectre de la source lumineuse.

La sélection de la longueur d'onde est d'autant meilleure que la fente du spectrographe est plus fine.

Par conséquent, si on considère un spectrographe capable de fournir un spectre étalé dans un plan, on peut imaginer placer:

- 1°) un peu au-delà du plan de la plaque photographique la source lumineuse à étudier;
- 2°) dans le plan de la plaque photographique inutilisée un élément de balayage convenable;
- 3°) devant la fente du spectrographe correctement ouverte, un photomultiplicateur.

Le spectrographe joue ainsi le rôle d'un monochromateur.

III°) R E A L I S A T I O N S

=====

A) MONTAGE SPECTROPHOTOELECTROMECHANIQUE DU PREMIER TYPE
(Cf. page 22-A)

Une publication (48) a mentionné un dispositif d'enregistrement pour spectrographe HILGER permettant d'étudier des variations de l'intensité des spectres.

Il est constitué par un moteur synchrone entraînant une fente dans le plan du spectre; un photomultiplicateur sert de récepteur. Un petit miroir réfléchit la radiation transmise à travers la fente vers la cathode du photomultiplicateur; un système mécanique synchronisé agissant sur le miroir pour compenser le changement angulaire de direction de la lumière passante permet au photomultiplicateur d'être convenablement illuminé à chaque instant.

Le spectrographe utilisé avec ce dispositif sert plus particulièrement à la spectrographie d'émission; le spectre est donc étalé, ce qui implique dans le balayage un système mécanique complexe. Ce dispositif entraîne la perte d'un peu de lumière au cours de la réflexion sur le miroir.

Un tel montage ne nous convenait donc pas puisque le but pour-
suivi ici était certes l'instantanéité des mesures mais aussi la
plus grande sensibilité possible.

Voyons comment nous avons été amené à choisir l'appareillage;
nous décrirons ensuite le montage proposé.

I°) APPAREILLAGE.

a) Spectrographe.-

α) Choix du spectrographe.

Nous avons à notre disposition plusieurs spectrographes. Seul
le spectrographe C₁ HUET pouvait convenir pour:

- son extraordinaire luminosité,
- la dimension très restreinte du spectre nous permettant de pré-
senter, comme nous le désirions, un dispositif simple n'utilisant
qu'un seul photomultiplicateur.
- la dispersion encore satisfaisante pour ses caractéristiques.

En voici ses données optiques:

Un seul prisme en flint extra-dense ($n : 1,68$) PEU ABSORBANT.

Objectif de Collimateur : focale : 600 mm.
 diamètre : 60 mm.

Objectif de Chambre : ouverture: F/0,7
 focale : 80 mm.
 diamètre : 114 mm.

Dispersion linéaire:

150 Angströms au mm. vers 4.350 Angströms
900 Angströms au mm. vers 6.500 Angströms

Le spectre est incliné de 13° environ sur l'axe optique.

Longueur du spectre : 10 mm. environ de 4.350 à 6.500 Angströms.

Hauteur du spectre : réglable entre 0,5 et 1,5 mm. environ par un
volet coulissant portant plusieurs diaphragmes.

3) Modification du spectrographe.

Le cadre avec dépoli s'emboitant dans le porte-chassis photographique du spectrographe, muni d'une loupe de mise au point grossissant dix fois environ, nous a permis de déterminer avec précision, une fois réalisé le réglage du spectrographe, l'emplacement exact du spectre dans le plan de la plaque photographique.

Ceci acquis, nous avons alors remplacé le châssis photographique par une plaque de tôle d'aluminium de 1 mm. d'épaisseur, taillée suivant les dimensions du châssis photographique et évidée suivant un rectangle de 1,5 mm. sur 11 mm. par lequel la totalité de la lumière constituant le spectre pouvait sortir du spectrographe. Cette plaque était renforcée sur les bords du côté extérieur au spectrographe par des bandes de tôle d'aluminium rivetées ce qui lui donnait une rigidité nécessaire et permettait sa fixation dans une position rigoureusement définie dans le porte-chassis.

Dans ces conditions, l'image du spectre se situait à 0,5 mm du plan extérieur de la plaque d'aluminium.

Le rôle de cette plaque était triple:

- Protection de l'optique du spectrographe contre un éventuel choc par l'élément de balayage qui, nous le verrons plus loin, se situait à proximité immédiate de l'objectif photographique.
- Protection contre la lumière parasite. Cette plaque était noircie.
- Possibilité de travailler dans le plan du spectre (faible épaisseur de la plaque) en utilisant cette plaque comme repère dans les distances.

b) Eléments de balayage.

α) Principes.

Il était nécessaire d'envisager un dispositif de balayage travaillant rigoureusement dans le plan du spectre pour discriminer efficacement les diverses longueurs d'onde. On devait éviter l'emploi d'un dispositif optique auxiliaire qui aurait absorbé de la lumière.

Deux principes différents peuvent être appliqués au balayage mécanique du spectre:

d) Balayage suivant une bande spectrale mobile.

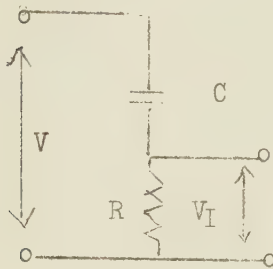
On peut espérer de ce premier principe une plus grande simplification de la partie électronique, mais les difficultés proviennent de la réalisation d'une fente suffisamment fine. Il est à noter également que plus cette fente est fine (augmentation de la définition du spectre), plus la quantité de lumière utilisée à chaque instant ne représente qu'une fraction minime du total disponible (perte de sensibilité).

b') Balayage découvrant (ou obturant) progressivement l'ensemble du spectre, suivi d'un dispositif dérivant le photocourant par rapport au temps.

Ce deuxième principe ne pose pas les mêmes difficultés mécaniques. Le photorécepteur recueille ici à chaque instant une fraction de la lumière totale variant entre 0 et 1 d'où apparemment une meilleure sensibilité. Mais le principe de la réalisation électrique est bien plus complexe.

Afin de pouvoir discuter efficacement du choix, nous rappelons ci-dessous le principe de la dérivation, le problème posé étant

d'ailleurs analogue à celui qui se pose dans le calcul analogique.
Soit le montage suivant, où la tension périodique V est captée à



la sortie d'un dispositif électronique.

On dispose en parallèle l'ensemble formé de la capacité C et de la résistance R .

R étant pris faible devant $\frac{1}{C \omega}$ le courant qui traverse le circuit sera sensi-

blement égal à :

$$i = C \cdot \frac{dV}{dt}$$

et la tension disponible aux bornes de R sera :

$$V_I = R i = R C \frac{dV}{dt}$$

Si la tension V est accompagnée d'un "bruit de fond", formé par conséquent d'un groupe de tensions périodiques, une tension quelconque de pulsation ω et d'amplitude A , pouvant être un harmonique, fournit à la sortie du dérivateur une tension perturbatrice V_I' telle qu'on ait au total:

$$V_I' = R C \cdot \frac{dV}{dt} + A R C \omega \cos \omega t$$

L'amplitude du signal parasite est multipliée par $RC \omega$ qui peut prendre des valeurs considérables si ω est grand, c'est-à-dire la fréquence élevée.

Ainsi une opération de dérivation a pour effet d'augmenter considérablement la valeur relative du bruit à la sortie. Ce serait le résultat inverse dans le cas d'une intégration.

Ce phénomène est d'ailleurs très général:

Alors qu'en mathématiques il est plus facile de dériver que

d'intégrer, c'est l'inverse dans le domaine physique.

Un réservoir qui se remplit réalise l'intégration d'un débit d'eau et il est plus précis de mesurer le volume d'eau dans le réservoir que de prévoir à partir d'un débit-mètre monté sur le robinet. Il est plus précis en particulier d'intégrer sur un graphique avec un planimètre polaire que de dériver avec un dérivimètre à miroir du fait que la tangente à une courbe est toujours mal définie.

On peut donc s'attendre à des difficultés dans le montage dérivateur à utiliser avec le balayage qui découvre progressivement tout le spectre. Comme il est impossible de prévoir l'importance de phénomènes aussi aléatoires que les tensions parasitées, seule l'expérience permettra de conclure. C'est pourquoi nous avons essayé successivement plusieurs montages se rattachant aux 1er et 2ème principes de balayage de spectres.

§) Réalisations.

Nous avons ainsi réalisé trois montages (Cf. planche I).

a') Réalisations avec un balayage suivant une bande spectrale mobile.

a'₁) Montage à fente radiale découpée dans un disque rigide, opaque à la lumière, entraînée par un moteur électrique.

a'₂) Montage à fente en développante de cercle découpée dans un disque rigide, opaque à la lumière, entraînée par un moteur électrique.

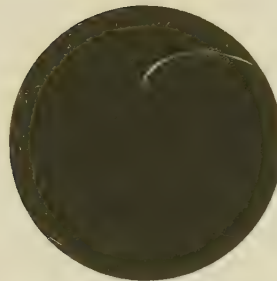
b') Réalisation avec un balayage découvrant ou obturant progressivement l'ensemble du spectre, suivi d'un dispositif dérivant le photocourant par rapport au temps.

Fig 1-



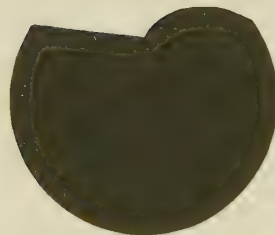
Fente
radiale

Fig 2-



Fente
en
développante
de cercle

Fig 3-



Secteur

ÉLÉMENTS de BALAYAGE

PLANCHE n° 1

- Montage à secteur en développante de cercle découpé dans une plaque rigide, opaque à la lumière, entraîné par un moteur électrique.

Remarque: Quel que soit le montage employé, il est nécessaire d'utiliser à l'entrée du spectrographe le volet coulissant de manière à mettre en oeuvre le diaphragme donnant la hauteur minimum du spectre.

a₁) FENTE RADIALE.

Construction.- Un disque de 42 mm. de diamètre est soigneusement découpé dans une tôle en fer blanc de 0,5 mm. bien plane. Il est parfaitement centré sur un axe creux de manière à ce que ce disque n'ait aucune saillie apparente sur la face que l'on devra approcher le long de la plaque d'aluminium fixée dans le porte-chassis du spectrographe. A l'endroit où la fente doit être construite, on évide un secteur. Sur la face sans saillie du disque on colle deux fragments de lame de rasoir neuve en s'appliquant à ce que les biseaux soient en regard, écartés au minimum et dans l'axe d'un rayon de ce disque. La hauteur utile de cette fente est de 7,5 mm; la largeur a été fixée sous une loupe binoculaire à 0,2 mm. Le disque est ensuite équilibré. L'axe creux supportant le disque a environ 7 cm. de long et s'emboîte exactement dans l'axe du moteur électrique d'entraînement. Ceci permet de placer le récepteur photoélectrique juste derrière le disque devant le moteur. La nécessité de perdre le moins de lumière possible par dispersion derrière la fente nous a conduit à résoudre un difficile problème d'encombrement.

Réglage.- (Cf. planche 2, figure I) - Le disque est presque accolé à la plaque fixée dans le porte-chassis. C'est un réglage tridimensionnel très délicat. Il se fait à 0,5 mm. près avec comme source lumineuse un tube fluorescent devant la fente du spectrographe, ce qui permet de régler la fente du disque par rapport aux principales raies du mercure.

Entraînement.- Le moteur électrique d'entraînement choisi est un moteur synchrone 3/4 HP avec multiplication (vitesse 600 tours/mi-nute - Type 702 SYN). Il a été également utilisé pour l'entraînement des autres éléments de balayage. Il nous a donné toujours satisfaction même pour de longues durées de fonctionnement (5 heures successives sans interruption).

Avantages.- La fente est de construction facile; sa largeur notamment peut être parfaitement définie.

- Elle permet de sélectionner à chaque instant une portion de spectre très petite. D'après les données du spectrographe employé, une fente de 0,2 mm. permettrait de sélectionner, si elle

RÉGLAGE DE L'ÉLÉMENT DE BALAYAGE.

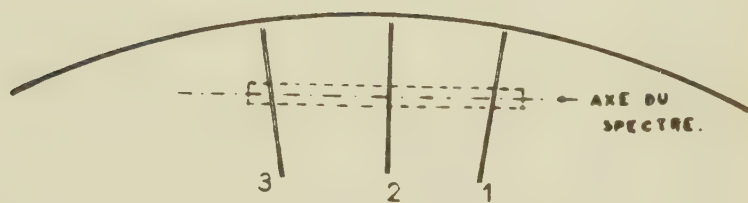


Fig-1.- FENTE.

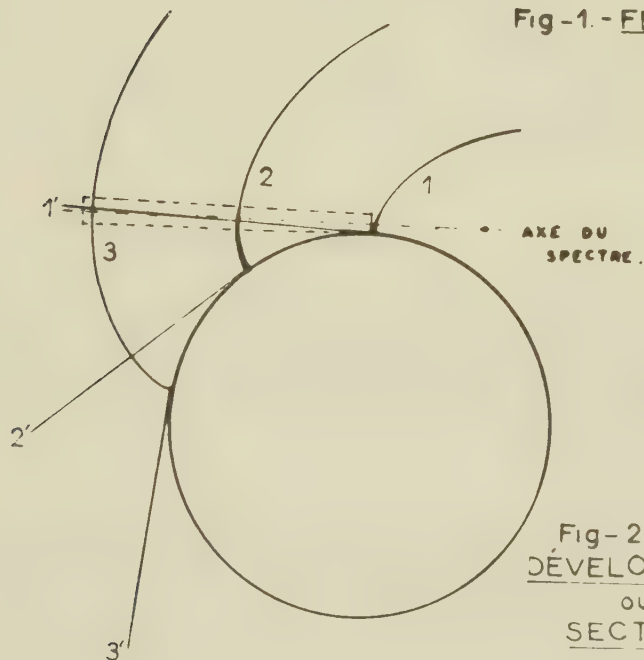


Fig-2.
DÉVELOPPANTE
ou
SECTEUR.

était continuellement verticale pendant sa course, 180 Angströms dans la totalité du spectre vers 6.500 Angströms et 30 Angströms dans la totalité du spectre vers 4.350 Angströms.

Inconvénients. - Le moteur d'entraînement du disque ayant un mouvement uniforme, le balayage du spectre par la fente n'est pas uniforme mais assimilable à la projection d'un point doué d'un mouvement circulaire uniforme sur un diamètre. Ceci n'est d'ailleurs qu'approximatif car la lumière passant pendant la course utile de la fente ne traverse pas cette fente à la même hauteur. Le balayage effectif du spectre est donc bien un balayage périodique entre deux amplitudes maximales (pendant une course de la fente), mais ce n'est pas tout à fait un balayage simple du type $x = A \sin \omega t + \varphi$. Il en résulte que sur le lecteur (oscilloscope) l'échelle spectrale n'est pas proportionnelle à celle de l'étalement du spectre (nécessité de faire un étalonnage avant chaque série de mesures en particulier quand le disque a été changé ou déplacé).

- La fente offre une définition correcte du spectre au milieu de sa course utile. Par contre, en début ou en fin de course utile, la fente n'est plus parallèle aux raies du spectre. Il en résulte qu'au cours du balayage, dans ces zones, la définition du spectre est diminuée. Pour une raie déterminée (raie indigo du spectre du mercure par exemple), la lumière émise par cette raie n'illumine plus instantanément le photorécepteur au passage de la fente, mais progressivement en fonction d'un temps "dt" très court. Il en résulte un élargissement des crêtes au désavantage de leur hauteur sur le lecteur.

a' 2) FENTE EN DEVELOPPANTE DE CERCLE.

Pour diminuer l'inconvénient précédent (déformation de la bande spectrale passante), nous avons cherché à substituer à une fente radiale une fente en développante de cercle qui a la propriété, comme nous allons le montrer, de donner une ouverture sensiblement verticale quelle que soit la partie balayée du spectre.

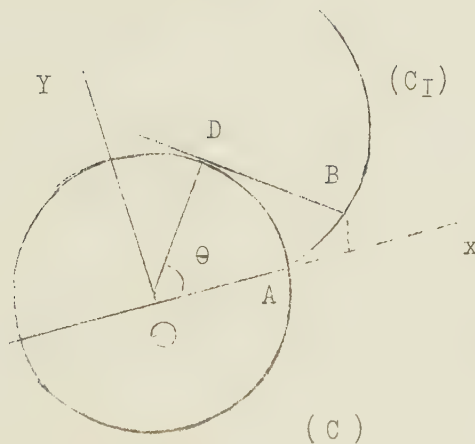
Définition de la développante de cercle. - Par définition une développante (C_I) d'une courbe (C) est une trajectoire orthogonale des tangentes à (C) (47); autrement dit (C_I) a pour normales les tangentes à (C). Une développante (C_I) d'une courbe (C) est la trajectoire d'un point " M_0 " d'un fil inextensible tendu fixé en un point quelconque de la développée et appliquée sur elle.

L'équation de la développante de cercle se déduit immédiatement de ce que le segment de droite DB est normal à OD et égal à l'arc $\widehat{AD}$. (Cf. figure).

Nous pouvons écrire:

$$\begin{aligned}\overline{DB} &= R \cdot \theta \\ \overline{OD} &= R\end{aligned}$$

En projetant le parcours ODB successivement sur Ox et Oy on trouve:



$$\begin{aligned} x &= R \cos \theta + R \theta \sin \theta \\ y &= R \sin \theta + R \theta \cos \theta \end{aligned}$$

Ces formules définissent mathématiquement les développantes de cercle. Par rotation du cercle les développantes de ce cercle sont superposables. De ce fait toute droite coupant l'une (géométrie plane) sous un angle α coupe l'autre sous le même angle α .

Si le cercle tourne autour de son centre d'un mouvement circulaire uniforme la développante de ce cercle coupera une droite en un point animé d'un mouvement rectiligne uniforme. Nous choisirons ici à l'origine $\alpha = 90^\circ$ pour des facilités de lecture.

Construction. - Un disque de 38 à 40 mm. de diamètre environ est soigneusement découpé dans une tôle de fer ou d'aluminium de 0,5mm. d'épaisseur. La tôle choisie doit être rigoureusement plane. On trace à la pointe sèche sur ce disque un cercle concentrique de 16 à 18 mm. de diamètre. On trace ensuite à la pointe sèche sur le disque la développante du cercle concentrique. Pour ce faire nous nous sommes procuré un cylindre dont la section se superposait très exactement au cercle concentrique. Une extrémité d'un fil fin, enroulé complètement autour du cylindre, était fixée à ce cylindre. A l'autre extrémité du fil était fixée une pointe d'acier. En déroulant avec précaution le fil, tout en maintenant la pointe d'acier en contact avec la tôle, le cylindre étant fixé, on obtenait le tracé voulu. On découpait ensuite dans le disque, sous la loupe binoculaire, une fente aussi étroite et aussi régulière que possible suivant la développante de cercle tracée. Nous avons opéré par usure du métal à l'aide d'une pointe d'acier. C'est un travail long, difficile à réaliser avec précision sans un outillage spécial. Nous n'avons réussi que très médiocrement ce travail de précision. Le disque est ensuite soigneusement monté sur son axe comme pour la fente radiale. Nous avons pensé construire élégamment une telle fente en dessinant sur une feuille de papier grand format un cercle représentant le disque. Sur ce disque paraissait en blanc sur fond noir (gouache) une fine développante de cercle exactement dessinée (facilité d'un tracé précis à cette échelle et possibilité de construire la courbe point par point). On photographiait ensuite le dessin au flash électronique avec le maximum de contraste sur pellicule 24 x 36. Une épreuve positive pouvait être tirée à la grandeur voulue sur une plaque photographique en verre peu épais. Ceci nous donnait une fente aussi parfaite que possible mais nous apportait trois difficultés:

- Taillage ultérieur du disque dans la plaque photographique difficile à réaliser correctement malgré les meules à verre d'optique que nous possédions puis montage du disque obtenu sur son axe sans saillie du côté plaque d'aluminium fixée dans le porte-chassis.

- Perte importante de lumière par absorption, par réflexion sur le verre de la plaque au niveau de la fente et diffusion gênante de la lumière transmise.

- Obtention d'un noir photographique bien opaque aux endroits voulus.

Un essai de photographie sur plaque d'aluminium (procédé "As de trèfle") ne nous a pas donné de résultats satisfaisants car l'épaisseur de la tôle est trop mince pour un découpage commode.

Réglage. - (Cf. planche 2 - figure 2). Le disque est presque accolé à la plaque d'aluminium fixée dans le porte-chassis. Comme pour le disque supportant la fente radiale, c'est un réglage tridirectionnel très précis. Le spectre de réglage (Hg) étant réduit à sa hauteur minimum (0,5 mm. environ) on s'arrange pour que le cercle développé soit tangent à l'axe du spectre de manière que le rayon de ce cercle arrivant à la naissance de la développante soit perpendiculaire à cet axe à une extrémité convenable du spectre. Cette extrémité est définie par le sens de la développée. Dans ces conditions le mouvement uniforme de rotation du disque doit donner un balayage du spectre suivant un mouvement rectiligne uniforme.

Avantages. - - A chaque instant la définition spectrale pendant le balayage est correcte.

- L'échelle spectrale sur le lecteur est proportionnelle à la dispersion linéaire réelle du spectrographe.

Inconvénient. - Difficulté de construction précise de l'élément de balayage.

b°) SECTEUR EN DEVELOPPANTE DE CERCLE.

Construction.- Un disque est construit et monté avec minutie comme pour les autres éléments de balayage. On évide sur ce disque un secteur jusqu'à un cercle concentrique convenablement tracé. Ce secteur est limité d'une part par la développante du cercle concentrique et d'autre part par une tangente à ce cercle concentrique au niveau de la naissance de la développante, tracée du sens opposé au sens de cette développante (Cf. figure 2, planche 2). Pour ce faire, on opère par la méthode photographique citée plus haut en tirant une épreuve positive sur une plaque d'aluminium photosensible que l'on découpe soigneusement avec finition à la lime sous une loupe binoculaire.

Réglage et Intérêt de ce balayage.- On règle la position du disque comme précédemment en assimilant le bord du secteur en développante à la fente en développante de cercle du disque précédent. De cette manière, il est une position, au cours de la rotation du disque, pour laquelle, presque instantanément, toute la lumière du spectre illumine le photorécepteur. Ensuite le spectre est progressivement masqué d'un mouvement uniforme selon l'axe du spectre. Par cette méthode de balayage du spectre le photorécepteur placé derrière l'élément de balayage n'enregistre plus à chaque instant la luminosité de chaque petite fraction successive du spectre, mais la luminosité du spectre en fonction du temps, quand il est progressivement masqué. Dans le cas des fentes, le photorécepteur traduit à chaque instant sur le lecteur la qualité du spectre au lieu déterminé par le temps. Dans le cas du secteur, le photorécepteur fournit à chaque balayage une courbe dont la pente traduit la répartition spectrale de l'énergie. La courbe fournie par le photorécepteur est en principe la primitive de la courbe figurant le spectre.

Avantage.- La quantité de lumière arrivant au photorécepteur est, à chaque instant, bien plus grande qu'avec l'utilisation d'une fente.

Inconvénients. 1°) Les sources lumineuses doivent être rigoureusement stables en fonction du temps.

2°) La courbe obtenue sur le secteur doit être différenciée ultérieurement,

- soit graphiquement, et dans ce cas il serait préférable pour plus de définition d'utiliser un enregistreur à plume de période rapide;

- soit électroniquement, et le lecteur peut très bien être un oscilloscope. Nous verrons la difficulté des dérivateurs électroniques et l'affaiblissement en tension due à leur utilisation, affaiblissement, qui dans ce cas particulier enlève tout l'avantage de la meilleure sensibilité procurée par le système de balayage.

3°) La question de l'encombrement (°) nous a obligé à placer le disque de telle manière que son axe d'en-
trainement gêne ultérieurement la mise en place conven-
nable du photorécepteur (perte de sensibilité).

c) Stabilité des sources.

Le plus souvent nous avons utilisé des sources stables en fonction du temps. Ceci était impérieux quand il s'agissait de balayer le spectre avec le secteur en développante de cercle et préférable pour les autres modes de balayage. Les sources périodiques (en particulier tubes fluorescents) alimentées par le secteur (110 volts-50 périodes) ne peuvent être utilisées à cause des variations périodiques de l'intensité lumineuse émise.

Suivant l'utilisation du dispositif spectrographique (absorption, fluorescence) nous avons choisi l'une de ces solutions:

α) Alimentation d'une lampe à incandescence par des piles ou des accumulateurs.

β) Alimentation d'une lampe à incandescence par le secteur stabilisé, redressé puis filtré (self et condensateurs).

γ) Utilisation d'un tube fluorescent alimenté en continu.

a) Principe.

Il est en effet possible d'alimenter une lampe à dé-
charge en courant continu en limitant l'intensité par une
résistance en série. Il suffit que cette résistance ab-
sorbe au minimum la même puissance que celle-ci. Cette

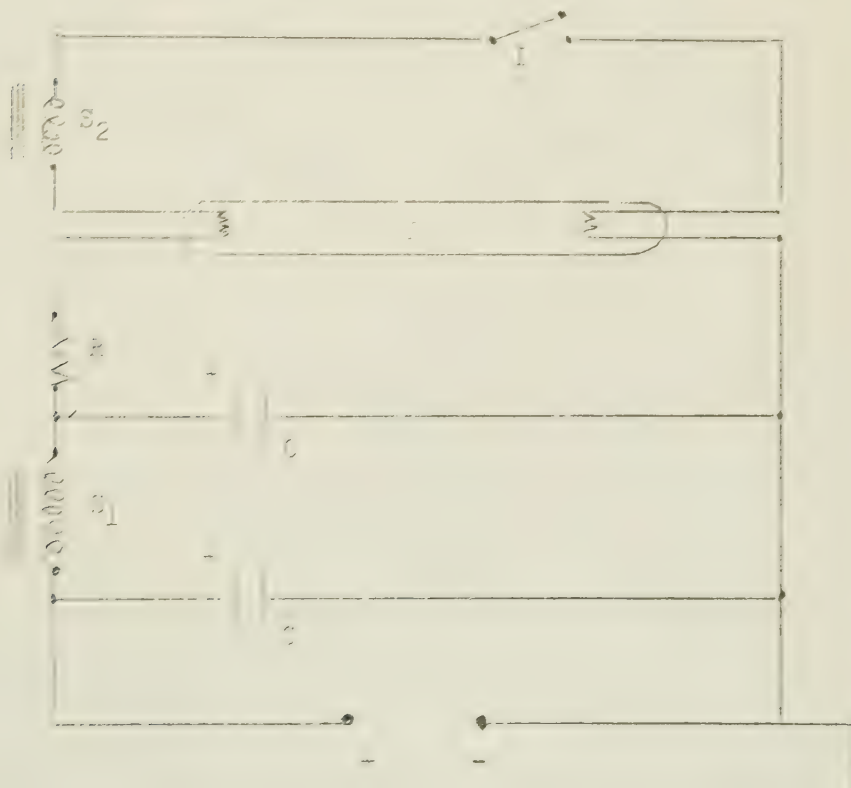
(°) Nous n'avons pas voulu démonter la partie arrière du spectro-
graphe et en particulier le porte-chassis, ce qui aurait ame-
né à l'immobiliser pour d'autres usages et à le faire régler
ultérieurement.

condition est un minimum; il est prudent de prévoir une marge de sécurité.

Pour faciliter l'amorçage, il faut intercaler dans le circuit une self de 25 à 30ohms. Le starter normal ne pouvant pas être employé, il doit être remplacé par un bouton poussoir. La stabilité du flux lumineux dépend essentiellement de la qualité du filtrage.

b) Réalisation.

Le tube employé est un tube MAZDA "Mazdafluor", type "lumière du jour" 35 cm. 16 watts (T). Le secteur alternatif (110 volts - 5 ampères), redressé par une valve, a été filtré par une self (S_1) (utilisation d'un transformateur MAZDA TF 16) et un double condensateur de 2x50 microfarads (C). En série avec ce tube nous avons intercalé une lampe à incandescence MAZDA (120 volts-



60 Watts (R) qui s'illuminait pendant le fonctionnement du tube. Le starter automatique et le condensateur antiparasite ont été enlevés du porte-tube. Le circuit d'amorçage a été reconstruit en utilisant un bouton poussoir (I) et une self (S_2) (bobinage de haute tension d'un transformateur d'alimentation de récepteur radio entre une extrémité et son point milieu).

d) Photorécepteur.

Deux raisons ont guidé le choix du photomultiplicateur:

α) son encombrement qui devait être très limité.

β) sa réponse spectrale.

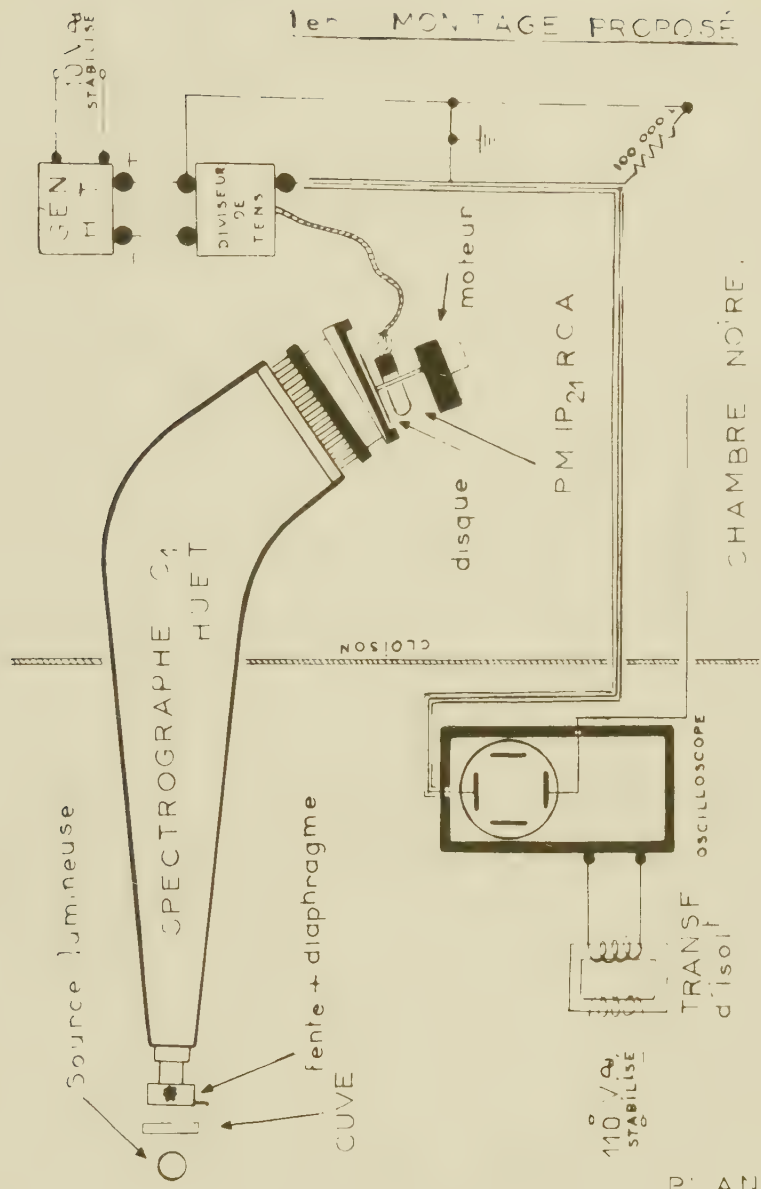
Nous avons utilisé initialement le P.M. 93I-A R.C.A. puis le P.M. IP 2I R.C.A. de même architecture, de même réponse spectrale, de même encombrement mais de sensibilité supérieure.

α) Encombrement.

Ce tube a environ 93 mm. de hauteur; le diamètre de sa section est de 30 mm.; la photocathode a une superficie de 8 mm. x 24 mm.

β) Réponse spectrale.

Si on considère sa sensibilité relative de 100 (en unités arbitraires) pour 4.200 angströms (sensibilité maxima), elle est de 76 environ pour 5.000 angströms, de 12 pour 6.200 angströms et de 2 pour 6.500 angströms. Ce photomultiplicateur nous donnait donc une réponse spectrale satisfaisante pour la dispersion linéaire du spectrographe employé.



1er MONTAGE PROPOSÉ

2°) Montage proposé.

(Cf. schéma planche 3)

Un diviseur de tension a été monté avec le photomultiplicateur IP 21 R.C.A. Ce photomultiplicateur à 9 étages d'amplification avec son support en bakélite pour 11 broches a été fixé avec le minimum d'encombrement possible; pour cela, le blindage conseillé du tube a dû être supprimé. Cela ne nous a causé d'ailleurs aucun ennui apparent. L'axe vertical de la photocathode était parallèle à l'axe du spectre. L'alimentation était constituée par un générateur de haute tension continue stabilisée (type CEA/CH 49 TST 3234) appliquant au photomultiplicateur une tension de 1.100 volts (positif à la terre). Le lecteur utilisé était l'oscilloscope Heathkit OM-1 dont le balayage interne en dents de scie a été fixé à 50 p/ sec. Le moteur SAPMI alimenté par une tension stabilisée entraînait indifféremment une fente radiale, une fente en développante de cercle ou un secteur en développante de cercle.

B) MONTAGE SPECTROPHOTOELECTROMECHANIQUE DU DEUXIEME TYPE
(Cf. page 22 -B)

Nous n'avons pas trouvé dans la littérature scientifique d'exemple mentionnant l'utilisation anormale des spectrographes par application du phénomène du retour inverse de la lumière.

La difficulté de la construction de la fente en développante de cercle dans le premier montage d'une part et la façon classique de régler la disposition d'une source fluorescente devant un spectrographe d'autre part, nous ont conduit à cette deuxième idée.

I°) Appareillage.

a) Spectrographe.

α) Choix du spectrographe.

Pour réaliser cette idée, nous avons choisi le spectrographe A II HUET. Ce spectrographe bien que moins lumineux que le C₁ a une bonne luminosité pour sa grande dispersion. Equipé de deux prismes en flint peu absorbant, il convient pour la spectrographie d'émission et d'absorption dans le spectre visible entre 3.900 angströms et le proche infra-rouge.

Voici ses données optiques:

Objectif de collimateur :

diamètre : 50 mm.

focale : 440 mm.

Objectif de chambre:

ouverture: F/8 .

diamètre : 50 mm.

focale : 400 mm.

Dispersion linéaire:

13 Angströms au mm. vers 4.100 Angströms.

45 Angströms au mm. vers 5.000 Angströms.

100 Angströms au mm. vers 8.000 Angströms.

Le spectre est incliné de 13° environ sur l'axe optique.

Longueur du spectre: 100mm. environ de 3.900 à 8.000 Angströms

Hauteur du spectre : variable entre 1,5 mm et 4,5 mm -

réglable par un volet coulissant devant la fente.

β) Modification du spectrographe.

Le constructeur a fait en sorte que l'image du spectre soit plane malgré sa longueur. Nous pouvions donc comme dans le montage précédent travailler dans un plan. A cet effet nous avons démonté le porte-chassis du spectrographe après avoir repéré très soigneusement sa position et son inclinaison sur l'axe optique.

Après avoir repéré avec exactitude l'emplacement du spectre dans le plan de la plaque photographique, nous avons construit un cache évidé exactement à l'endroit où le spectre se dessine et nous l'avons fixé 5 mm. avant le plan du spectre selon un plan parallèle à celui-ci. Ce cache a été noirci sur ses deux faces.

b) Elément de balayage.

Nous avons réalisé une fente en développante de cercle suivant le modèle réalisé pour le montage spectrophotoélectromécanique du premier type. Les dimensions de ce disque étaient ici plus gran-

des d'où l'avantage d'une construction soignée plus facile.

α) Caractéristiques du disque.

diamètre 200 mm.

cercle concentrique (développée) : diamètre : 80 mm.

fente en développante de cercle: largeur: 0,5 à 0,7 mm.

Ce disque en métal mince ou en carton mince très rigide a été noirci avant usage sur ses deux faces pour éviter des réflexions de lumière parasite.

β) Réglage.

Le disque monté sur un axe de 7 cm. de longueur s'emboitant dans l'axe d'entraînement du moteur utilisé a été fixé suivant un réglage tridirectionnel très précis de manière à ce que le cercle développé soit tangent à l'axe suivant lequel le spectre se forme en fonctionnement normal du spectrographe. Le disque étant placé dans le plan de ce spectre hypothétique, il devait être déplacé latéralement de manière à ce que la développante de cercle masque instantanément de façon successive les différentes raies de ce spectre.

c) Sources lumineuses.

Contrairement au montage du type précédent pour lequel la forme de la source lumineuse n'avait pas d'importance, ce deuxième montage offre là une difficulté. Il est nécessaire en effet de disposer ici d'une source lumineuse allongée, stable en fonction du temps et si possible émettant une quantité de lumière égale sur toute sa longueur.

C'est difficile à réaliser pour les spectres de faible

luminescence mais réalisable pour les spectres d'absorption et de fluorescence .

A cet effet nous avons utilisé :

α) soit une lampe à incandescence ou un tube à filament alimenté par un courant redressé stabilisé par passage dans un dispositif de filtrage (self et condensateurs).

β) soit un tube fluorescent correctement alimenté en courant continu. (Voir dispositif décrit précédemment).

d) Photorécepteur.

Aucun problème d'encombrement n'intervenant ici puisque le photomultiplicateur était accolé à la fente du spectrographe, nous avons utilisé le photomultiplicateur LALLEMAND.

Cette cellule multiplicatrice d'électrons a été choisie pour sa grande sensibilité, son bruit de fond insignifiant et sa réponse très satisfaisante dans le visible. Elle a été utilisée sous une tension continue de 2.000 volts.

e) Lecteur.

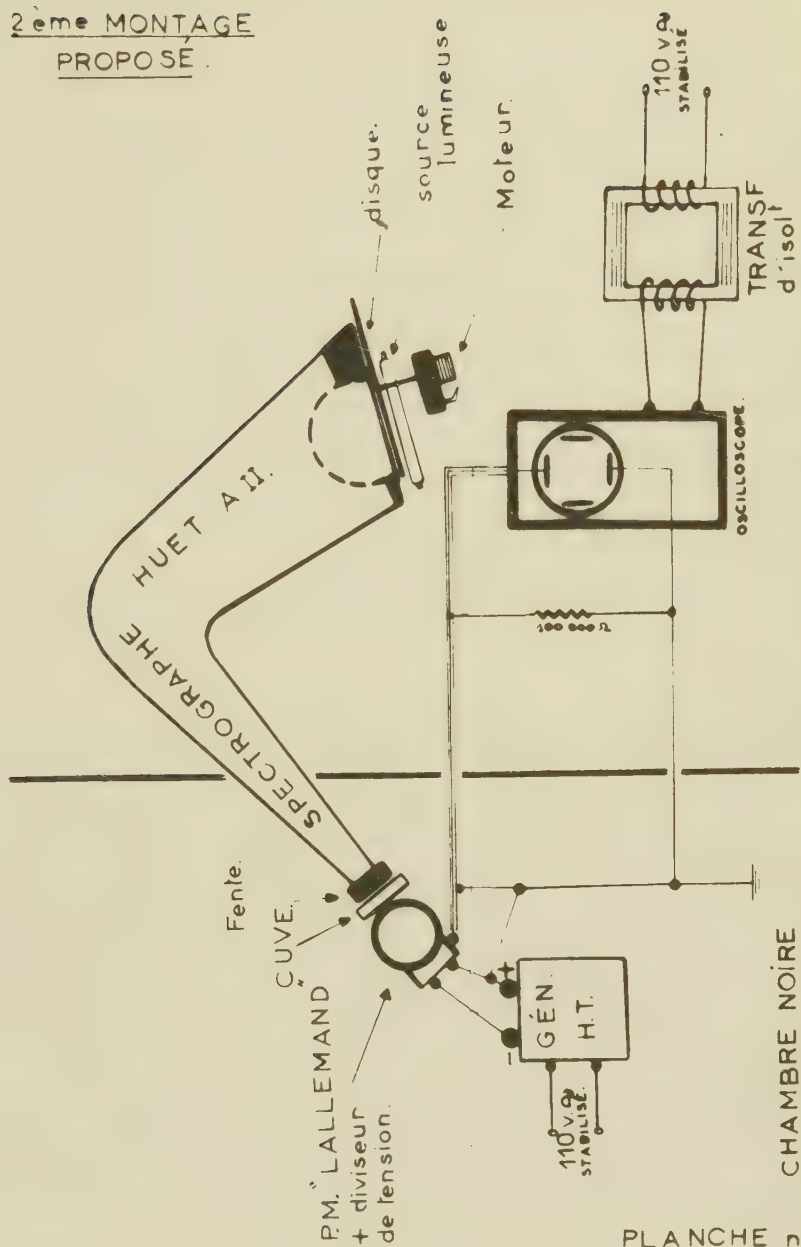
Comme pour le premier montage nous avons utilisé l'oscilloscope HEATHKIT OM-1. Le balayage horizontal du spot était en "dents de scie" (50 p./sec.).

2°) Montage proposé.

(Cf. schéma planche n° 4).

Devant la fente du spectrographe et accolé à elle, le photomultiplicateur LALLEMAND débite, quand il est illuminé au cours

2ème MONTAGE
PROPOSÉ.



du balayage du spectre par la fente en développante de cercle, dans une résistance de 100.000 ohms (0,25 W.) aux bornes de laquelle on prélève une tension appliquée aux plaques verticales de l'oscilloscope. On place s'il y a lieu une cuve à faces parallèles, destinée à recevoir la substance dont on veut étudier le spectre d'absorption, entre la cathode du photomultiplicateur et la fente du spectrographe. Dans le plan de la plaque photographique du spectrographe est placé correctement le disque à fente en développante de cercle puis au-delà la source lumineuse allongée. Le disque est entraîné par un moteur synchrone SAPMI alimenté sous une tension stabilisée de 110 volts.

Dans ce premier chapitre le principe et l'appareillage de deux types de montage ont été exposés.

- Le montage spectrophotoélectromécanique du premier type utilise le spectrographe C₁ HUET, de luminosité extraordinaire fournissant un spectre de dimensions restreintes. Le spectre est balayé par un élément (fente radiale - fente en développante de cercle - secteur en développante de cercle) qui sélectionne dans le temps la lumière des différentes zones du spectre. Une cellule multiplicatrice d'électrons reçoit cette lumière. Un oscilloscope cathodique sert de lecteur.

- Le montage spectrophotoélectromécanique du deuxième type utilise le principe du retour inverse de la lumière. Le spectrographe AII HUET sert de monochromateur grâce à un balayage par une fente en développante de cercle correctement placée.

- C H A P I T R E I I -
=====

DISPOSITIFS PHOTOELECTRIQUES

PRINCIPE - APPAREILLAGE

I°) E T U D E S P R E L I M I N A I R E S .

A) Principe de la spectroscopie électronique.

a) Modification progressive du seuil photoélectrique en
fonction du temps.

Pour obtenir une émission photoélectrique il faut libérer les électrons retenus à l'intérieur de la couche photosensible par une barrière de potentiel.

Pour vaincre cette barrière il faut que les photons incidents aient une énergie au moins égale à l'énergie avec laquelle les électrons sont retenus à l'intérieur de la couche. C'est une question de seuil de sensibilité photoélectrique. Ce seuil est donc variable pour une même couche photosensible en fonction de la longueur d'onde de la radiation incidente.

Si nous appliquons, aux bornes d'une cellule photoélectrique à vide illuminée, une différence de potentiel continue correcte, à laquelle on surajoute une différence de potentiel périodique en "dents de scie" convenablement ajustée, cette cellule débitera dans une résistance un courant variant à chaque instant dont l'in-

tensité pendant une période sera fonction de la répartition spectrale de la lumière incidente.

b) Analyse spectrale relative théorique.

Soit une cellule à vide illuminée par une source lumineuse dont le spectre hypothétique correspondrait à trois raies de longueur d'onde définie: Une violette, une verte et une rouge. La planche n° 5 illustre par quatre figures la façon par laquelle on peut théoriquement obtenir une étude spectrale relative.

Figure 1 .- Le temps est porté en ordonnées et la différence de potentiel U appliquée à la cellule en abscisses. Entre les points 0 et 1, U est fixe. Entre les points 1 et 2 une différence de potentiel est périodiquement surajoutée de façon constamment progressive à la différence de potentiel fixe.

Considérons une période:

Au point A la tension U est trop faible pour permettre à la cellule de débiter un courant dans une résistance.

Au point B la tension U devient suffisante pour que la cellule excitée par les photons correspondant à la radiation violette de la source hypothétique débite une intensité i_1 dans une résistance. Ce courant dépend uniquement de la radiation violette car les photons des radiations violettes ont une énergie cinétique moyenne plus grande que ceux des radiations vertes et rouges.

Au point C la tension U a atteint un seuil suffisant pour que la cellule débite un courant d'intensité i_2 dans la résistance, le courant ne dépendant uniquement que des radiations violettes

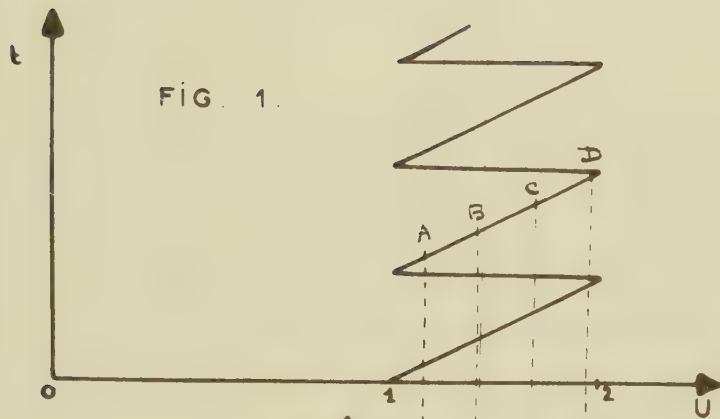


FIG. 2.

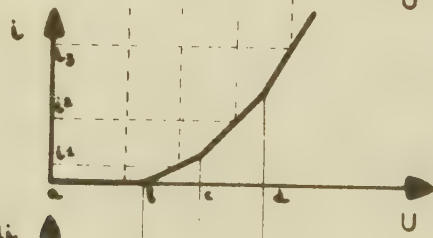


FIG. 3.

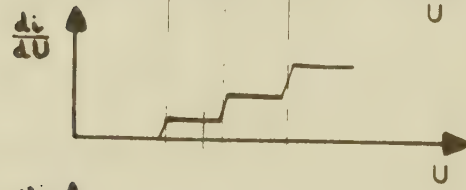
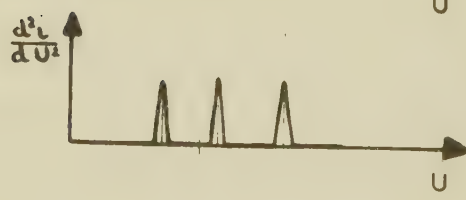


FIG. 4.



et rouges.

Au point C la tension U a atteint un seuil suffisant pour que la cellule débite un courant d'intensité i_2 dans la résistance, le courant ne dépendant uniquement que des radiations violettes et vertes.

Au point D enfin, la tension U a atteint un seuil suffisant pour que la cellule excitée par les trois radiations de la source hypothétique (violette, verte, rouge) débite dans la résistance un courant d'intensité i_3 , courant dépendant de la totalité des radiations incidentes.

Figure 2 .- L'intensité i du courant débité dans la résistance par la cellule est portée en ordonnée; la différence de potentiel appliquée à la cellule est portée en abscisse. (Géométriquement les valeurs de U coïncident sur les quatre figures).

Il résulte de ce qui précède qu'entre a et b le courant débité par la cellule est nul. Entre b et c le courant augmente linéairement avec une pente α . En effet la sensibilité de la cellule augmente en première approximation avec la tension électrique qui lui est appliquée ce qui nous amène à raisonner sur les pentes des courbes et par extension sur les dérivées des courbes qui accentuent les changements de pente de la primitive.

Entre c et d le courant progresse linéairement avec une pente α' telle que :

$$\alpha' > \alpha$$

Entre d et la valeur maximum de U le courant progresse

d'abord linéairement avec une pente α'' telle que :

$$\alpha'' > \alpha' > \alpha$$

puis atteint, si la tension U maximum le permet, sa valeur de saturation.

Figure 3 .- La dérivée de $i \left(\frac{di}{dU} \right)$ est portée en ordonnée et la différence de potentiel appliquée aux bornes de la cellule en abscisse . A chaque changement de pente (figure 2) correspond un nouveau palier (figure 3).

Figure 4 .- Représentation de la courbe résultant de la double différenciation par rapport à U de la courbe dessinée figure 2. On observe une pointe pour chaque radiation (violet, verte, rouge) en coïncidence avec les changements de pente de la courbe présentée figure 2.

B) Montage de Georges C.SZIKLAÏ et Alfred C. SCHROEDER.

Ces auteurs américains avaient envisagé, suivant le principe précédent, un montage leur permettant d'étudier les possibilités d'une telle idée (43).

a) Principe du montage :

Une cellule photoélectrique à vide est alimentée par un générateur de tension continue réglable; dans ce circuit on intercale un générateur de tension en dents de scie et une résistance corrects. Quand la cellule est illuminée elle débite dans la résistance aux bornes de laquelle on prélève une tension qui est différenciée deux fois et appliquée après une amplifi-

cation correcte aux plaques verticales d'un oscilloscope dont le balayage horizontal est externe et synchronisé avec le générateur de tension en dents de scie (Planche n° 6, figure I).

b) Choix des différenciateurs.

Nous avons vu plus haut que la différenciation électronique des tensions par rapport au temps posait d'embarrassants problèmes. Nous avons décrit plus haut le "circuit différenciateur élémentaire" figuré de nouveau planche n° 6, figure 2. Il a l'inconvénient d'amplifier considérablement les courants à fréquence élevée et notamment les parasites et les bruits. Il exige d'autre part une amplification ultérieure, ce qui est toujours délicat.

Dans notre cas particulier on peut éviter une des différenciations élémentaires en utilisant deux cellules photoélectriques montées en push-pull.

α) Expliquons-en graphiquement le principe (Planche n° 7):

Figure 1.- Reproduction de la figure n° 2, planche 5.

Figure 2.- Variation de l'intensité du courant débité par la cellule photoélectrique dans la résistance pendant une période. Le mouvement périodique étant du type "dents de scie", le temps varie linéairement avec U à l'intérieur d'une période. En remplaçant U par t en abscisse, on obtient une courbe de même allure que celle représentée figure I.

Fig 1 - SPECTROSCOPIE ÉLECTRONIQUE
MONTAGE DE PRINCIPE.

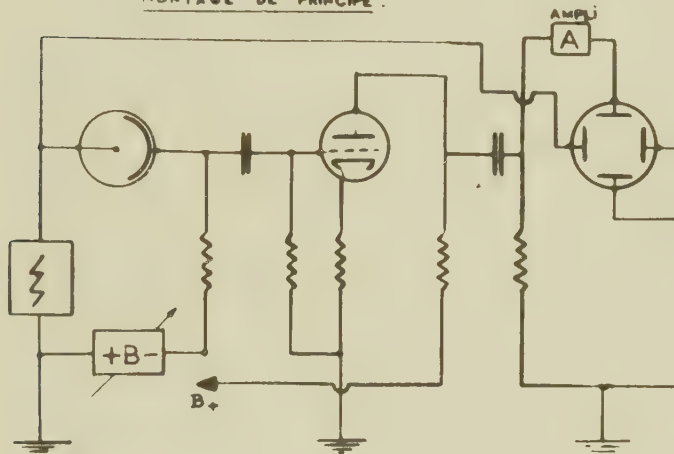


Fig 2. - CIRCUIT DÉRIVATEUR ÉLÉMENTAIRE.

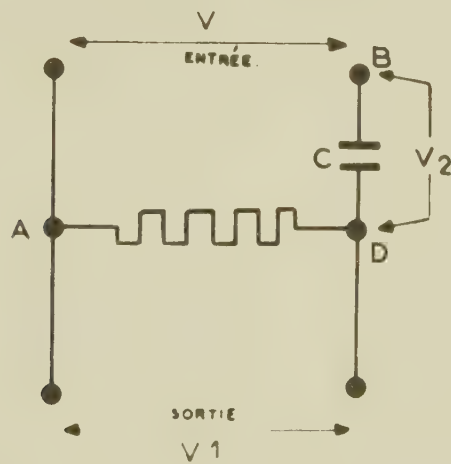


PLANCHE n° 7

Fig. 1

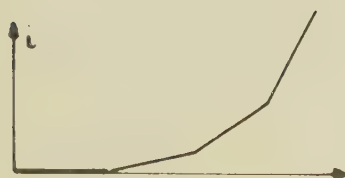


Fig. 2



Fig. 3

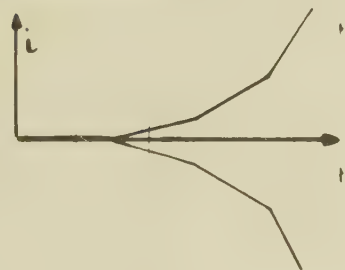


Fig. 4



Figure 3.- Représentation de la courbe n° 2 et de sa symétrique par rapport à l'axe des temps.

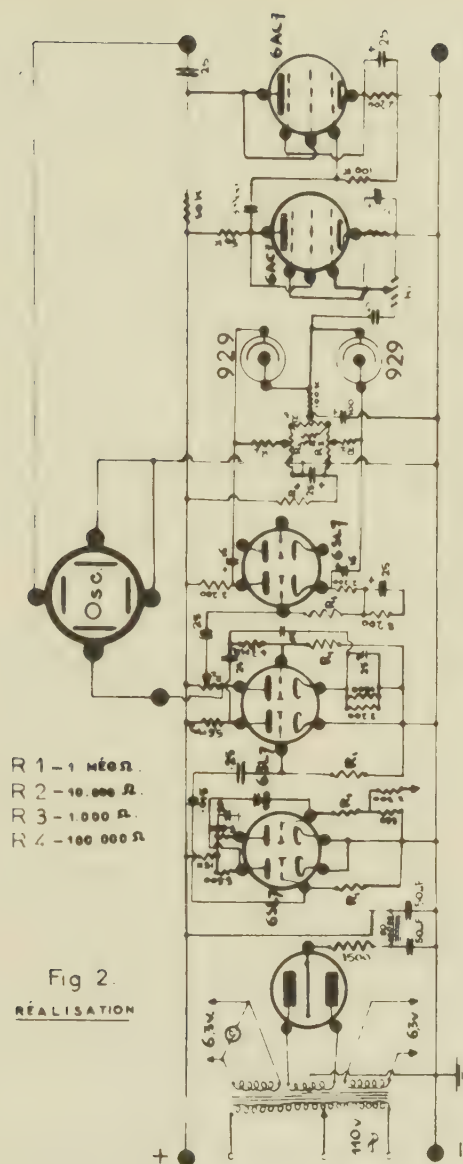
Figure 4.- Courbe n° 2 et sa symétrique par rapport à l'axe des temps légèrement déphasée.

Figure 5.- Courbe résultante de la somme algébrique des courbes de la figure 4. Cette courbe est sensiblement la dérivée par rapport au temps de la courbe représentée figure 2.

8) Comment se placer, en pratique, dans les conditions de la figure 5. Cela nécessite deux cellules photoélectriques. L'une est attaquée par une tension continue U_1 à laquelle est surajoutée une tension en dents de scie U . L'autre est attaquée par une tension continue U_2 à laquelle est surajoutée la même tension périodique U . Comme $U = kt$ à l'intérieur de chaque période, si la valeur de U_1 est voisine de celle de U_2 , les courbes figurant les intensités débitées par les cellules en fonction du temps seront symétriques par rapport à l'axe des abscisses, mais légèrement déphasées. On collectera la somme algébrique de l'intensité des courants débités par les cellules dans une résistance.

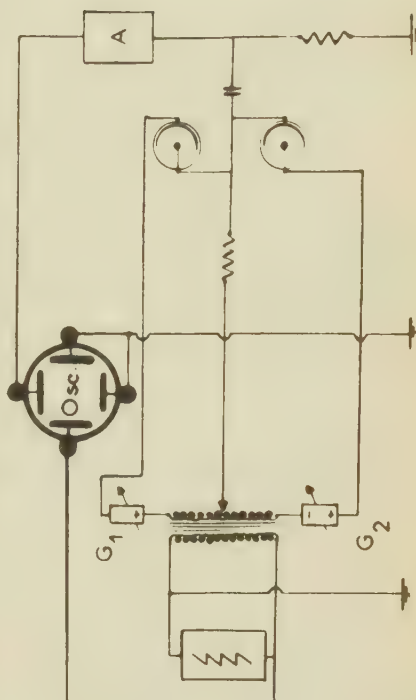
c) Réalisation.

Deux cellules en push-pull éclairées également par la même source lumineuse débitent dans une résistance une intensité équivalente à l'intensité différenciée d'une cellule montée de façon normale.



MONTAGE RÉALISÉ

D'APRÈS LE DISPOSITIF PROPOSÉ PAR
G.C. SZIKLAI ET A.C. SCHROEDER



G = GÉNÉRATEURS CONTINUS
VARIABLES.

A = AMPLI.

PLANCHE n° 8

On prélève aux bornes de la résistance une différence de potentiel qui est différenciée à nouveau par un circuit dérivateur élémentaire. La différence de potentiel dérivée est amplifiée et appliquée aux plaques verticales d'un oscilloscope dont le balayage horizontal externe est synchronisé sur le générateur de tension en dents de scie.

Nous avons utilisé au laboratoire un montage basé sur ce principe. C'était une reproduction assez fidèle de l'"experimental unit" des auteurs américains.

Nous avons été amené à quelques modifications de détail avant d'arrêter le schéma de réalisation définitive. (Cf. planche n° 8)

On y distingue 5 parties:

- a) Alimentation sur secteur (110 volts - alternatif) comprenant un transformateur (type récepteur de T.S.F.), une valve EZ 80, un dispositif de filtrage du courant (self - résistance - capacités).
- b) Générateur de tension en dents de scie (6 SL7 - condensateurs - résistances).
- c) Alimentation réglable des deux cellules photoélectriques placées en push-pull (cellules Visseaux 929).
- d) Groupe dérivateur - amplificateur.
- e) Lecteur (Oscilloscope Heathkit OM-1).

c) Résultats - discussion.

Les essais ont porté sur la détermination des spectres

d'absorption de substances colorées hydrosolubles classiques telles que le bichromate de potassium, le sulfate de nickel, le nitrate de cobalt, le sulfate de cuivre, le permanganate de potassium, etc..

Nos résultats ont été décevants. A chaque spectre d'absorption étudié correspondait une courbe différente mais le manque de sensibilité du dispositif d'une part et le manque de stabilité de l'image d'autre part, nous ont conduit à l'impossibilité de démontrer formellement comment les courbes figurées pouvaient caractériser les spectres correspondants.

Nous avons rencontré d'autres difficultés :

- α) la stabilité rigoureuse du courant,
- β) le choix des sources lumineuses et le problème de leur stabilité,
- γ) la disposition des sources lumineuses devant les cellules,
- δ) la structure propre des cellules photoélectriques utilisées.

Cette dernière difficulté est très importante car le principe de la spectroscopie électronique n'est valable que pour des cellules photoélectriques à vide géométriquement parfaites et identiques entre elles.

L'énergie et la vitesse des électrons interviennent en effet dans le phénomène; il en résulte que la distance "cathode-anode" doit être identique dans toutes les directions.

Avec l'architecture des phototubes 929, dont nous disposions, (tubes Visseaux, fabriqués sur commande à Lyon suivant une licence R.C.A.), l'anode n'était pas rigoureusement au centre du demi-

cyindre que constituait la cathode. Nous n'avons pas pu, d'autre part, obtenir deux cellules photoélectriques suffisamment identiques.

Pour toutes ces raisons et surtout pour pallier le manque apparent de sensibilité que l'on devait attendre d'un tel dispositif, nous avons orienté autrement nos travaux.

2°) TRAVAUX ORIGINAUX.

Toutes ces difficultés auxquelles s'ajoutait l'ennui d'une amplification électronique au moyen de penthodes (toujours délicate à mettre au point - bruits de fond appréciables) nous amenèrent, tout en conservant le principe fondamental de la spectroscopie électronique, à en repenser une réalisation plus simple grâce à l'emploi des photomultiplicateurs fabriqués maintenant en France en série.

Quels avantages pouvait-on tirer apparemment d'une telle méthode d'analyse spectrale?

a) - Il ne fallait pas compter sur une précision des mesures supérieure aux mesures données par les dispositifs optiques pour la raison suivante:

l'énergie cinétique des photons d'une radiation monochromatique n'est pas une énergie type absolue mais varie selon une courbe de GAUSS. Il y a donc, par définition, une limitation physique au pouvoir séparateur du système.

b) - Nous pouvions espérer par contre d'un tel principe:

α°) une grande sensibilité . Tout dispositif optique absorbe une quantité appréciable de la lumière originelle. Ici l'absence de tout dispositif optique nous permettait d'espérer pouvoir spectrographier une source lumineuse très faible (lu-

minescences). Il est en effet une intensité lumineuse où l'oeil perçoit l'émission de lumière après plusieurs secondes dans l'obscurité totale mais est incapable d'identifier les couleurs. A ce stade l'analyse spectrale est impossible par des dispositifs optiques.

β°) une grande rapidité de mesure sinon une mesure instantanée.

Ceci pouvait s'avérer intéressant pour l'étude des luminescences brèves.

Nous avons vu la difficulté d'obtenir des images très stables sur l'écran d'un oscilloscope cathodique. D'autre part, pour les brillances très faibles, les fluctuations dans le nombre des photons émis limitent la rapidité de l'analyse.

Nous lui avons donc préféré comme enregistreur un galvanomètre à cadre mobile très sensible, de réponse rapide, correctement amorti ce qui nous offrait en outre l'avantage de ne plus nous soucier de la stabilité rigoureuse des sources lumineuses en fonction du temps. En effet, les galvanomètres intègrent en fonction du temps les petites variations périodiques ce qui se traduit par une bonne stabilité si les périodes sont courtes et égales et si les amplitudes varient peu.

Les cellules photoélectriques à vide nécessitent leur couplage avec un amplificateur électronique peu souhaitable. Nous leur avons donc préféré les photomultiplicateurs qui réalisent couramment une amplification de l'ordre du million et dont le courant d'obscurité est sensiblement négligeable pour le travail que nous

leur demandions.

A) Montages préliminaires.

a) Principe.

Une couche photosensible (cathode) dans le vide est placée convenablement par rapport à d'autres électrodes de potentiel progressivement croissant (dynodes).

Sous l'influence d'une radiation incidente, des électrons sont libérés par effet photoélectrique et sont successivement guidés, grâce aux champs électriques, vers les différentes dynodes qui les multiplient à chaque impact.

Jouant ici sur le seuil photoélectrique de la surface sensible de la cellule multiplicatrice d'électrons en modifiant son potentiel, sans changer le potentiel normal des dynodes, nous obtenons en principe un récepteur sensible capable d'explorer la distribution spectrale de la source lumineuse incidente.

b) Montage n° I : Choix, câblage, essai d'un photomultiplicateur.

Il fallait choisir un photomultiplicateur convenant à cette sorte de travail et le câbler pour fonctionnement normal tout en laissant accessible la cathode et les dynodes.

c) Choix du photomultiplicateur.

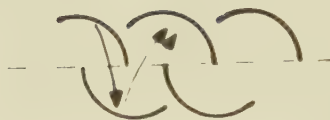
L'utilisation initiale des photomultiplicateurs 93I-A et IP 2I R.C.A. (dynodes imbriquées en cage d'écureuil) (Cf. figure 1, planche n° 9), ne nous a pas satisfait. En effet, la

Fig 1



PM.931-A R.C.A.
DYNODES EN CAGE
D'ÉCUREUIL.

Fig 2



PM.53 AVP.
DYNODES EN
CASCADE.

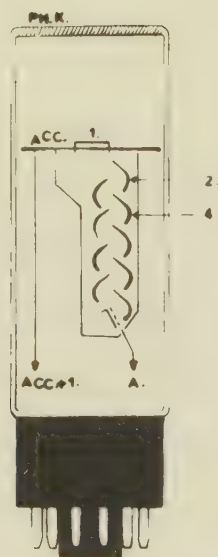


Fig. 3.
STRUCTURE
du 53 AVP.

photocathode devant être utilisée à des potentiels anormaux par rapport aux deux premières dynodes, l'expérience a montré que les électrons ne semblaient plus guidés correctement à l'intérieur du phototube. L'émission secondaire ne se faisait plus normalement parce que les électrons avaient la possibilité, à cause de la constitution géométrique des dynodes, de contourner les premières électrodes à potentiel retardataire pour atteindre directement la première dynode positive par rapport à la surface photosensible.

Nous avons donc été conduit à choisir un photomultiplicateur de forte sensibilité anodique dont la structure et en particulier la géométrie des dynodes pouvait favoriser ce guidage. Le 53 AVP D a r i o construit par la "S.A. la Radio-technique" a une photocathode semi-transparente frontale à faces optiquement planes et parallèles dont le diamètre utile est de 44 millimètres. Cette photocathode est constituée par une couche de SbCs_3 déposé sur verre B_{40} ; elle a une réponse spectrale suffisante dans une grande partie du visible. C'est un photomultiplicateur à 11 dynodes opaques, en cascade (Cf. figure 2, planche n° 9). Le courant d'obscurité est réduit au maximum parce que le matériau des dynodes (argent et magnésium) a une faible émission thermoionique et en particulier parce que l'architecture répartit de façon progressive les potentiels à l'intérieur du tube.

Examinons la coupe du P.M. 53 AVP (Cf. figure 3, planche n°9)

I°) Sa structure favorise le guidage des électrons en utilisation

anormale. Les électrons ne peuvent sauter directement de la photocathode à la deuxième dynode.

2°) La photocathode étant plane et la couche photosensible se trouvant sur la verrerie elle-même, la source lumineuse peut être accolée à la photocathode (augmentation de la sensibilité).

3°) Aucune électrode ne se trouve sur le trajet de la lumière incidente et ne porte ombre sur la photocathode.

Toutes ces raisons nous ont fait choisir le 53 AVP construit surtout en France pour l'application aux compteurs de scintillations.

β) Câblage.

Le 53 AVP et son support diheptal en résine phénolique moulée FC 73I-25 TRANSCO ont été montés dans une boîte en tôle d'aluminium de manière à ce que, seule, la photocathode apparaisse. Ceci constituait un blindage indispensable au bon fonctionnement du tube. A l'arrière de cette boîte a été disposé le diviseur de tension dont nous reproduisons le schéma de montage (Cf. figure I, planche n° 10).

γ) Essai en fonctionnement normal pour photométrie.

Le 53 AVP a d'abord été essayé en fonctionnement normal. Il était alimenté par un générateur de courant continu haute tension CEA CH 49 TST 3.243.

Nous avons pu constater:

1°) sa grande stabilité pour des tensions d'alimentation V infé-

rieures à 1.200 volts.

2°) son faible courant d'obscurité (inférieur à 3.10^{-8} ampère).

3°) sa grande stabilité. Un témoin très faiblement phosphorescent placé à 0,25 m. devant la cathode donnait une déviation de 2 microampères pour une tension d'alimentation de 1.200 volts (utilisation d'un galvanomètre AOIP (type 56.223)).

c) Montage n° 2.-

Poursuivant notre idée, il s'agissait de déterminer le potentiel limite qu'on pouvait appliquer à la photocathode pour annihiler le courant débité par le photomultiplicateur, quand il était illuminé, sans changer le potentiel normal des dynodes.

Croyant initialement que cette valeur était comprise entre le potentiel normal de la cathode et le potentiel de la première dynode, nous avons monté, pour le démontrer, un diviseur de tension entre les points a et b (Cf. planche n° 10, figure I).

En réalité le photomultiplicateur débite encore dans le galvanomètre (quelle que soit la radiation excitatrice) quand le potentiel de la photocathode est égal au potentiel de la première dynode.

Le potentiel appliqué à la photocathode qui annule le courant débité par le photomultiplicateur a sa valeur comprise entre le potentiel de D_1 (1ère dynode) et celui de D_2 (deuxième dynode). Il est plus proche du potentiel de D_1 cependant. Ceci a été déterminé par un montage potentiométrique entre b et c. Cette valeur, pour notre montage, se situait approximativement entre + 1,5 et + 0,5

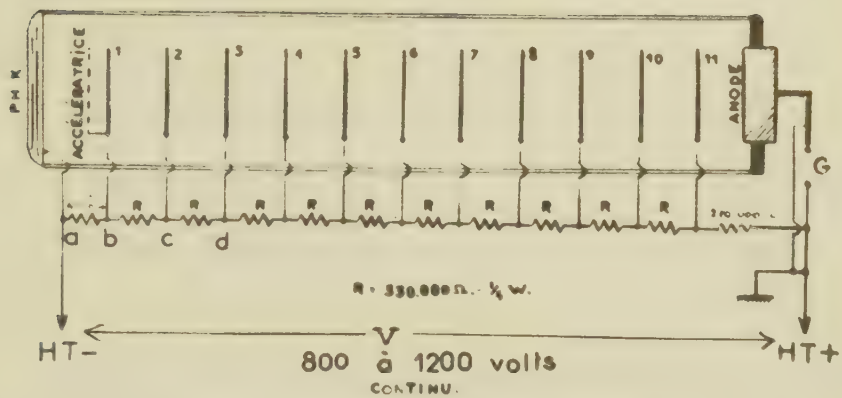
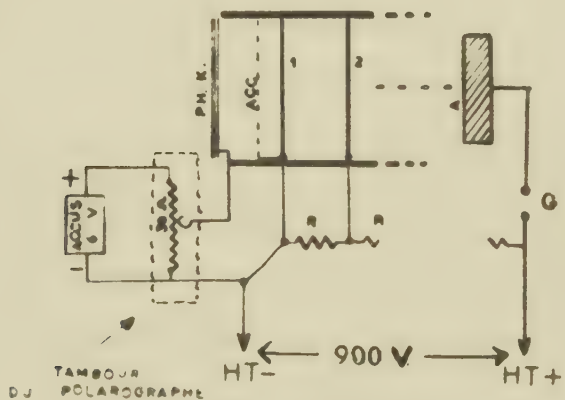


Fig. 1. - PM 53 AVP - Montage normal pour photométrie.

Fig. 2. - Montage mécanique.



volt par rapport à la tension négative de la première dynode quand le photomultiplicateur était illuminé par des radiations polychromatiques riches aussi bien en ultra-violet qu'en proche infrarouge.

d) Montage n° 3.-

Il est essentiellement constitué par un dispositif capable de faire varier automatiquement et régulièrement en fonction du temps le potentiel de la photocathode dans des limites convenables.

Pour cela nous avons jugé suffisantes les variations de potentiel de cette photocathode entre les valeurs "Potentiel D_1 + 4 volts " et "Potentiel D_1 " (potentiel de la première dynode).

Nous avons utilisé, à cet effet, un accumulateur de 6 volts convenablement isolé du sol débitant dans les I9 spires (30 ohms) d'un tambour de polarographe ZBROJOVKA BRNO (type V 30I) dont le moteur électrique d'entraînement était alimenté par un transformateur d'isolement (proximité de la haute tension).

Le collecteur de tension était relié à la photocathode. (Cf. planche n° IO, figure n°2). Ce collecteur au cours d'une mesure agissait sur I2 spires en IO minutes. En fin de course, le collecteur était au potentiel de la première dynode.

Les variations du galvanomètre à cadre mobile utilisé (galvanomètre KIPP de Moll type "O" - A_1) (^o) furent enregistrées tout d'abord par un enregistreur photographique KIPP; nous avons

(^o) période I,5 seconde - résistance externe 40 ohms - 6.10^{-9} ampère donne une déviation de un millimètre à un mètre de distance.

par la suite amélioré la définition de nos enregistrements en employant un suiveur de spot: le Photodyne "Sefram" donnant directement un tracé sur papier millimétré.

B) Montage proposé.

L'emploi d'un tambour de polarographe, s'il constitue théoriquement un diviseur de tension parfait, est d'un maniement délicat, a l'inconvénient de rendre les mesures longues et de ce fait n'a été employé que pour définir le phénomène.

Aussi avons-nous cru préférable de présenter le montage simplifié suivant, basé sur la décharge d'un condensateur (durée de la mesure: 20 à 25 secondes environ).

On sait en effet qu'un condensateur de capacité C, chargé à une tension V, puis déchargé ensuite dans un circuit ne contenant qu'une résistance R, présente entre ses bornes une différence de potentiel v qui est la fonction suivante du temps:

$$v = V.e^{-\frac{t}{RC}}$$

Cette tension v peut être utilisée, soit en l'assimilant à une tension variant linéairement en fonction du temps (à condition de ne l'utiliser qu'assez tard pour avoir le droit de confondre l'exponentielle avec une droite), soit en l'utilisant telle quelle (il faut alors en tenir compte à la dérivation).

Un redresseur est alimenté par le secteur par l'intermédiaire d'un transformateur d'isolement, ce qui est préférable, compte tenu de la proximité de la haute tension. Il charge à son maximum (tension de crête) par l'intermédiaire d'un double inver-

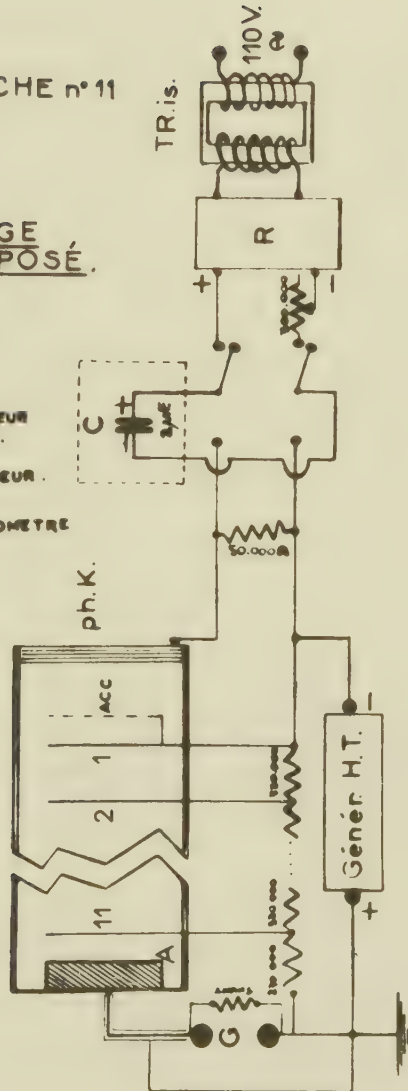
PLANCHE n° 11

MONTAGE PROPOSÉ.

TR.is. =
TRANSFORMATEUR
D'ISOLEMENT.

R = REPRESSEUR.

G = GALVANOMETRE



seur (Cf. planche 11) un condensateur de 2 microfarads. Une résistance variable de 0,3 mégohm, placée en série, fixe au choix la tension redressée entre 130 et 75 volts.

En tournant le double inverseur, le condensateur débite sa charge dans une résistance, aux bornes de laquelle on prélève une tension dont le positif est appliqué à la photocathode et le négatif à la première dynode et à la haute tension négative réunies.

Le reste du photomultiplicateur est câblé normalement. Le récepteur choisi est un galvanomètre à cadre mobile (KIPP - Double coil galvanometer Kc A.54) ^(°) environ 10 fois plus sensible que le galvanomètre KIPP de Moll, type O A₁, mais de plus grande inertie.

Les courbes présentées plus loin (Cf. Chapitre III, planches I4, I5, I6 et I8), ont été enregistrées par un suiveur de spot, le photodyne SEFRAM qui nous a donné toujours la plus grande satisfaction. Voici ses caractéristiques:

Vitesse du chariot: jusqu'à 400 mm./seconde.
Précision d'inscription meilleure que 0,2 mm.
Papier diagramme millimétré: largeur utile 210 mm.
Peut fonctionner dans un local moyennement éclairé.
Vitesse de déroulement en mm/heure ou en mm/minute, selon engrenages choisis: 300 - 120 - 60 - 30 - 12.

Nous ne l'avons pas utilisé à ses possibilités maxima faute de recul suffisant dans notre chambre noire. Nous n'avons en effet pas pu utiliser des miroirs pour augmenter la longueur du pinceau lumineux "miroir galvanomètre - photodyne". Les miroirs donnent en effet plusieurs images finales sur la cellule au sulfure de cadmium, le spot est par conséquent flou et l'appareil ne traduit plus avec rigueur les variations du galvanomètre.

(°) période 9 secondes - résistance externe : 330 ohms pour résistance interne de 50 ohms.- 0,75 . 10⁻⁹ ampère donne une déviation de un millimètre à un mètre de distance.

- C H A P I T R E I I I -

R E S U L T A T S

--

Dans ce chapitre, nous nous sommes particulièrement attaché aux résultats fournis par les montages qui nous ont semblé les meilleurs dans l'idée initiale de nos travaux.

Le montage spectrophotoélectromécanique du premier type avec balayage par une fente radiale nous a donné l'instantanéité des mesures avec une définition et une sensibilité appréciable; ce montage est de réalisation facile. Nous étudierons plus particulièrement ses possibilités.

Les montages photométriques nous ont donné, nous semble-t-il, une grande rapidité des mesures et le maximum de sensibilité qu'il est possible d'atteindre actuellement dans une analyse spectrale. Nous leur ferons aussi une large place dans ce chapitre malgré la mauvaise définition des spectrogrammes qu'ils fournissent.

Nous décrirons plus succinctement la qualité des résultats qu'on doit attendre des autres dispositifs. Nous mettrons en relief les difficultés auxquelles on doit s'attendre en les utilisant.

1°) DISPOSITIFS SPECTROPHOTOELECTROMECHANQUES.

1) Montage spectrophotoélectromécanique du premier type.

a) Balayage du spectre par une fente radiale.

α) Sources lumineuses.

L'emploi d'une source lumineuse continue donne une image stable sur l'écran de l'oscilloscope et permet de lire toujours la même intensité lumineuse à une longueur d'onde déterminée quel que soit le moment où le balayage commence.

Au contraire, les sources alternatives ne donnent pas toujours la même intensité à une longueur d'onde déterminée. Cette intensité lumineuse, figurée sur l'écran de l'oscilloscope à un instant donné, dépend de la juxtaposition de deux mouvements périodiques: celui régissant l'intensité de la source lumineuse en fonction du temps, et celui régissant le balayage du spectre. A une longueur d'onde déterminée, l'intensité lumineuse de la radiation incidente sur le photorécepteur dépend donc de l'instant auquel le balayage du spectre a commencé. Il en résulte que l'utilisation des sources lumineuses périodiques est très gênante, car:

(1) il est difficile de déterminer exactement l'instant du début de balayage (il existe une durée de latence irrégulière avant que le moteur n'ait pris un régime stable) et de reproduire ainsi toujours les mêmes conditions de lecture.

(2) une portion intéressante du spectre peut être masquée lorsque la fente arrive à sa hauteur au moment où l'éclairage

périodique est minimum.

Pour essayer ce dispositif en spectrographie d'émission nous avons donc choisi des sources lumineuses continues donnant des spectres continus et des sources lumineuses continues donnant des spectres de raies.

(I) Sources lumineuses alimentées par un accumulateur ou une pile (spectres continus). Les sources choisies étaient des ampoules de 6 ou 12 volts (anciennes lampes de phare d'automobile - lampes pour projecteur de spot). Nous avons également utilisé avec les piles des ampoules de 3,5 volts en rejetant les piles après une heure d'utilisation.

(II) Sources lumineuses alimentées par le secteur stabilisé et redressé. Nous avons choisi d'une part, des lampes à incandescence KRYPTON (spectres continus) et d'autre part, des tubes à décharges stabilisés par le dispositif spécial décrit précédemment (Cf. pages 43-44) (Spectres de raies).

Pour étudier la fluorescence de certaines substances, nous avons également choisi ce dispositif en utilisant un tube à décharges MAZDA et un verre de WOOD.

β) Résultats.

(I) Spectres d'émission. Sur la figure I planche I2, nous avons



Rates du Mercure DANS LE SPECTRE VISIBLE

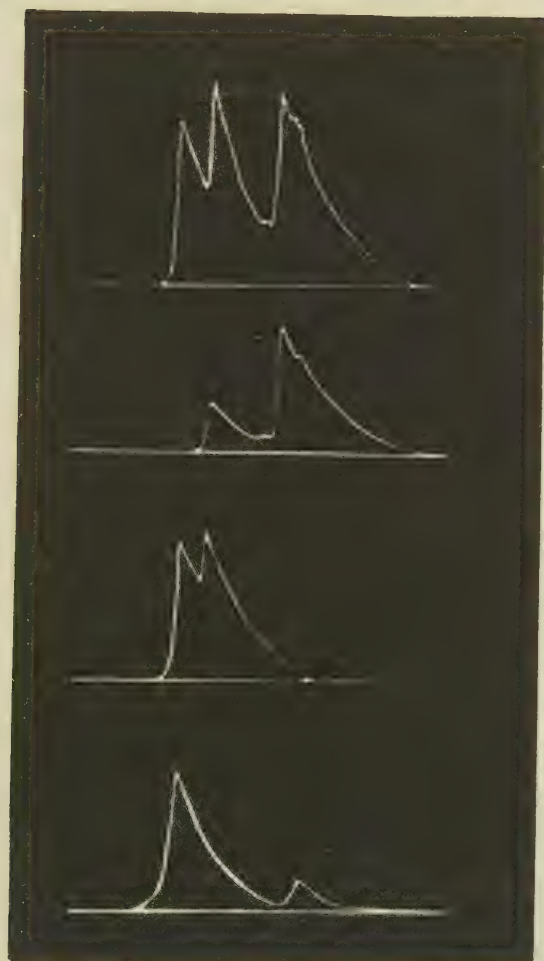


Fig 1 - tube germicide
(Hg)

Fig 2 - tube germicide
+ absorption par un
verre jaune.

Fig.3 - tube germicide
+ absorption par un
verre SCHOTT n°
17.436 BG 3 (bleu).

Fig.4 - tube germicide
+ absorption par une
solution aqueuse de
 MnO_4K

MONTAGE SPECTROPHOTOÉLECTROMÉCANIQUE n° 1
● fente radiale ● quelques OSCILLOGRAMMES ●

(D'APRÈS PHOTOGRAPHIES)

représenté d'après photographie^(°) l'oscillogramme d'un tube germicide Mazda alimenté en courant continu (raies du mercure). Dans le visible, les 6 raies principales d'émission du mercure sont observées correctement. Notons cependant qu'à chaque "pic" (raie) la pente montante est plus accentuée que la pente descendante dans le trajet périodique du spot. Nous supposons que le photorécepteur brusquement illuminé puis instantanément masqué réagit immédiatement sous l'impulsion lumineuse reçue en débitant instantanément dans la résistance mais arrête de façon plus progressive son émission. Il en résulte une déformation des raies; ceci n'a d'ailleurs pas grande importance si on repère les raies par le sommet des pics. Notons la discrétion des raies peu lumineuses sur l'oscillogramme.

La courbe (0) (planche I3, figure I) représente un calque d'oscillogramme lorsque la source lumineuse est une lampe à filament de 6 volts alimentée par une pile. Il s'agit là d'un spectre continu riche en rouge (mauvaise sensibilité du photorécepteur) mais pauvre en violet (bonne sensibilité du photorécepteur à cette longueur d'onde). Il en résulte une courbe en cloche à peu près régulière avec un maximum dans le vert.

L'oscillographe cathodique permet de régler la hauteur et la largeur du spectre figuré sur l'écran de l'oscilloscope par les jeux d'amplification des plaques verticales et horizontales.

(°) Nous n'avons pas voulu reproduire les photographies originales car avec l'appareil photographique "Foca-sport" dont nous disposons ($f/3,5$) et bien qu'opérant avec un film "rayoscope Kodak", nous avons été obligé d'augmenter la grosseur du spot et ainsi de diminuer la définition de l'oscillogramme.

ABSORPTION de MnO_4K pour des concentrations
en progression
géométrique .



Fig. 1 -
OSCILLOGRAMMES

- (0) LAMPE 6 VOLTS + EAU
 1. CONCENTRATION $\text{MnO}_4\text{K} : X$
 2. CONC $\text{MnO}_4\text{K} \quad X/2$
 3. CONC $\text{MnO}_4\text{K} \quad X/4$
 4. CONC. $\text{MnO}_4\text{K} \quad X/8$

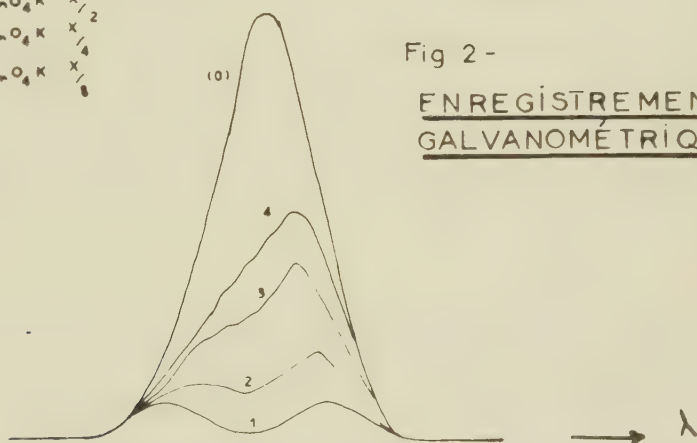


Fig 2 -
ENREGISTREMENTS
GALVANOMÉTRIQUES

CORRÉLATION ENTRE 2 DISPOSITIFS DE LECTURE

• OSCILLOSCOPE & Montage Galvanométrique •

(2) Spectres d'absorption. Nous avons placé correctement et définitivement le disque supportant la fente radiale; nous insistons sur les précautions à prendre pour que les vibrations du moteur ne déplacent pas progressivement le disque pendant le fonctionnement du dispositif.

Les figures 2, 3 et 4, planche I2 représentent quelques oscillogrammes d'absorption; l'expérience est spectaculaire vu l'instantanéité de la lecture. Nous avons fait une série de spectres d'absorption avec des écrans interférentiels WILD-HEERBRUGG par la voie photographique classique pour comparer les résultats qualitatifs à ceux de notre système; ceci nous a donné l'étalonnage de notre dispositif pour une place bien définie du disque. Nous avons réalisé ensuite des spectres d'absorption de filtres en gélatine WRATTEN KODAK (Ecrans n° 16,34 et 55). Ces écrans ont un spectre d'absorption bien connu et nous avons pu vérifier ainsi l'exactitude des renseignements qualitatifs fournis par notre montage.

Pour tester la réponse de notre oscilloscope, nous avons fait d'autre part une corrélation entre le dispositif oscillographique et un dispositif galvanométrique. L'oscilloscope était remplacé par un galvanomètre à cadre mobile. Le moteur d'entraînement du disque était remplacé par un moteur mécanique faisant un tour en 45 minutes. Les variations du spot étaient enregistrées sur un enregistreur-photographique Jarre.

Nous présentons planche n° I3 la corrélation entre les deux

dispositifs de lecture en étudiant l'absorption d'une solution de permanganate de potassium à des concentrations en progression géométrique. Nous avons jugé cette confrontation suffisante malgré la dissemblance dans les détails des courbes. La dissemblance qui apparaît provient du mauvais réglage du disque dans le cas du montage galvanométrique d'où une moins bonne définition du spectre par élargissement des cloches (figure 2). Ceci doit attirer l'attention sur l'importance capitale du réglage du disque et la nécessité dans un montage définitif de faire appel à des spécialistes de la mécanique de précision.

(3) Spectres de fluorescence. Nous avons obtenu des spectres de fluorescence correctement définis avec des substances fluorescentes en solution alcaline. Nos essais ont porté sur la fluorescéine, la riboflavine, la rhodamine B, l'euchrysine...

Nous avons vérifié l'exactitude de ces spectres par spectrographie classique.

b) Balayage du spectre par une fente en développante de cercle.

La grande difficulté de cette méthode est la construction rigoureuse de la fente à cette petite échelle. Cet élément de balayage oblige en outre à diaphragmer au maximum la fente du spectrographe. Cela entraîne une perte considérable de lumière au profit d'une excellente définition spectrale, mais au détriment de la sensibilité du système. Ce procédé ne nous a pas finalement conduit à des résultats notablement

meilleurs que ceux fournis par le dispositif précédent.

c) Balayage par le secteur.

Le secteur est plus facile à construire mais ce système de balayage offre deux inconvénients:

(I) Stabilité des sources. Il se produit quelquefois dans les tubes à décharges alimentés en continu des faibles variations lumineuses de haute fréquence. Ces variations, peu gênantes pour les dispositifs précédents sont ici fatales d'après le principe même du système. Il est donc recommandé de n'utiliser que des lampes à incandescence alimentées par courants continus.

(II) Le courant débité par le photomultiplicateur doit être différencié électroniquement avant d'être appliqué au lecteur; il en résulte, d'après ce que nous avons vu précédemment, une perte énorme de sensibilité. Une solution consisterait à photographier la courbe à différencier sur l'écran de l'oscilloscope puis de la différencier ultérieurement graphiquement. Cette solution conserverait l'instantanéité et la sensibilité de la méthode, sensibilité qui dans le cas du secteur est augmentée puisque par cette méthode de balayage la quantité de lumière tombant à chaque instant sur le photorécepteur est plus grande que dans les cas précédents. Nous attirons cependant l'attention sur la difficulté de différencier graphiquement une courbe dont la définition du tracé est mauvais comme c'est le cas dans une photographie de ce genre. Nous

aurions préféré étudier ce dispositif avec un enregistreur à plume de très courte période.

B) Montage spectrophotoélectromécanique du deuxième type.

Il offre un meilleur pouvoir séparateur que le montage du premier type (balayage par fente radiale) puisque la dispersion linéaire du spectrographe employé est plus grande. Le système optique, par contre, est plus absorbant que dans le spectrographe précédent. A chaque instant, au cours du balayage, la lumière illuminant le photomultiplicateur est plus faible que dans le montage n° I, d'autant plus que pour une bonne définition spectrale, il faut diaphragmer au maximum la fente du spectrographe. Pourtant la question d'encombrement ne jouant plus ici, on a pu substituer au photomultiplicateur IP 2I R.C.A. la cellule multiplicatrice d'électrons "LALLEMAND" qui est bien plus sensible; on rattrape ainsi en partie la sensibilité perdue par l'absorption du spectrographe. Nous n'avons pas pu reproduire cependant dans d'aussi bonnes conditions, les spectres de fluorescence étudiés avec le montage n° I.

Les courbes obtenues sur l'écran de l'oscilloscope ont la même allure que dans le montage n° I (balayage avec fentes); cependant, avec le moteur utilisé, le balayage du spectre est plus long qu'un aller horizontal du spot de l'oscilloscope. Il en résulte que les parties de la courbe traduisant le début et la fin du spectre se chevauchent sur l'écran de l'oscilloscope.

Un point gênant: la difficulté de stabiliser efficacement sur toute leur longueur la lumière émise par un tube à filament long ou par un tube à décharges alimenté en courant continu.

La stabilité du tracé est également fonction de la stabilité du disque pendant sa rotation. Nous insistons sur l'importance d'un disque peu épais très rigide, parfaitement centré et équilibré.

c) Conclusion

Les montages spectrophotoélectromécaniques décrits nous ont permis ou sont susceptibles de permettre l'étude cinétique des spectres grâce à l'instantanéité de la lecture. Nous avons vérifié l'exactitude des renseignements fournis par l'enregistreur. Ces montages sont satisfaisants pour l'étude des spectres d'absorption. Nous avons étudié notamment la modification du spectre d'absorption pendant la transformation des permanganates en sels manganoux; cette expérience connue sous le nom de "caméléonage chimique" a été réalisée par action d'une lessive de soude sur une solution aqueuse tiédie de permanganate de potassium. La modification de la courbe observée sur l'écran de l'oscilloscope est spectaculaire (disparition progressive de la zone d'absorption du permanganate située dans le vert jaune au profit d'un maximum d'émission situé dans le vert (sels manganoux)).

Le montage n° I (disque avec fente radiale) a été le plus simple à réaliser. Il nous a donné aussi les meilleurs résultats.

Il est suffisamment sensible pour étudier instantanément des spectres de fluorescence qui nécessiteraient une pose de 10 minutes par enregistrement photographique.

2°) DISPOSITIFS PHOTOMETRIQUES.

A) Premiers résultats.- Montage avec le diviseur de tension mécanique (polarographe) .

L'enregistreur est un galvanomètre. Nous avons utilisé pour l'étude des spectres d'absorption une source lumineuse (petite ampoule à filament de 6 volts) alimentée par l'intermédiaire d'un transformateur de photomètre "Electrosynthèse" sur le secteur (110 volts, alternatif) stabilisé. C'est ici possible car le courant alternatif ne crée dans une lampe à incandescence que de petites variations rapides d'intensité lumineuse. Ces variations enregistrées par le photomultiplicateur ne sont pas décelables par le galvanomètre qui, par son inertie, les intègre (4).

Ce dispositif ne nécessitant plus d'appareillage optique s'est avéré très sensible; la lampe servant à la détermination de spectres d'absorption devait être éloignée du photorécepteur et très diaphragmée.

Nous avons remarqué que la bonne sensibilité du système ne dépendait pas de l'importance de l'éclairage incident.

Quand le photomultiplicateur était trop exposé le dispositif s'avérait instable en fonction du temps au moment de l'enregistrement. Ceci explique la bonne qualité des résultats pour des émissions lumineuses faibles. En effet, nous ne devons pas oublier que nous jouons ici sur des charges d'électrons en les canalisant par étapes sur des dynodes à potentiel anormal. Pour obtenir un "effet de moyenne" correct et pour éviter des phénomènes de "saut de dynode", il faut travailler sur une quantité raisonnable d'électrons.

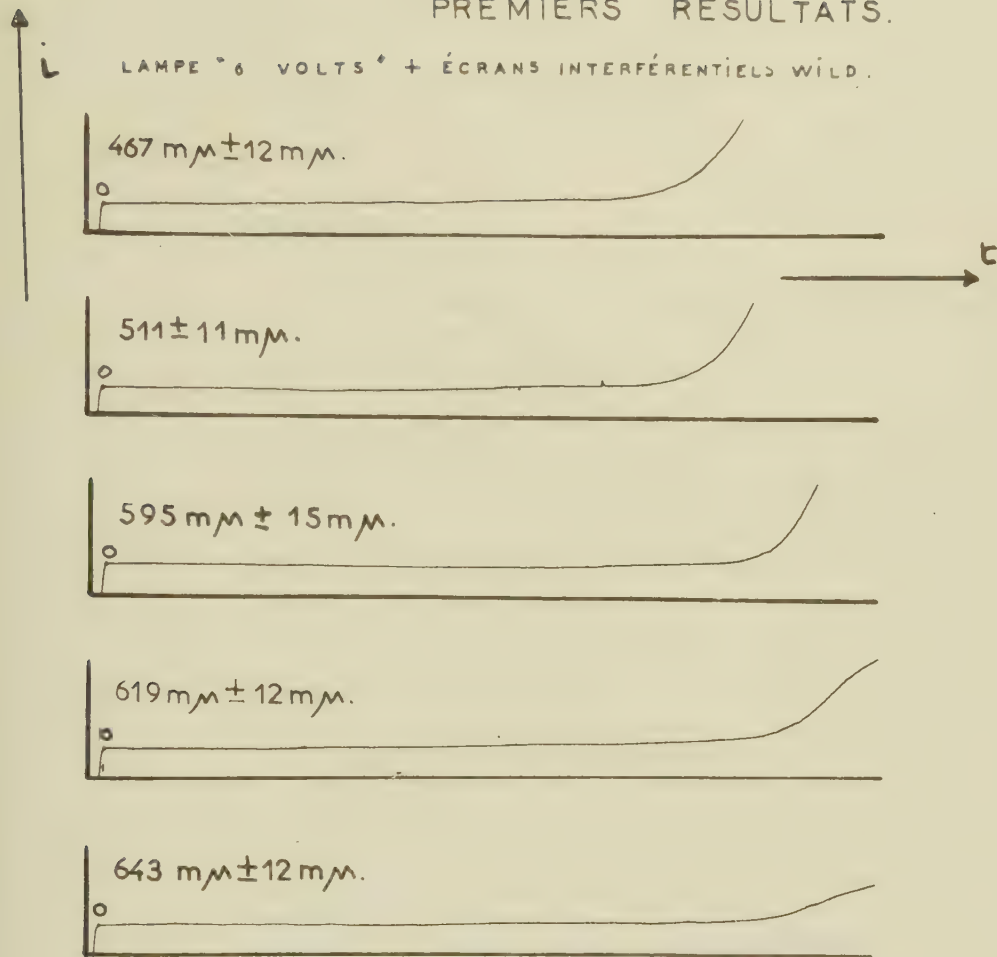
Le premier but à atteindre, dans le contrôle du bon fonctionnement de notre dispositif, était l'observation du changement de lieu du début des courbes en fonction de la longueur d'onde de la radiation incidente.

La planche I4 montre la photographie du tracé enregistré avec le suiveur de spot SEFRAM (vitesse de déroulement du papier 12 mm/mn.) correspondant à l'absorption de la lumière émise par notre lampe "6 volts" par une série d'écrans interférentiels presque monochromatiques d'une collection WILD-HEERBRUGG. Les résultats nous ont paru satisfaisants.

Le point 0 correspond à l'instant où a été mis simultanément en marche le photomultiplicateur et le tambour du polarographe.

Le diviseur de tension mécanique faisait varier pendant le temps d'une mesure le potentiel de la photocathode entre "le potentiel négatif de la première dynode + 4 volts" et ce

PREMIERS RÉSULTATS.



MONTAGE AVEC LE DIVISEUR
DE TENSION MÉCANIQUE.

LIEU DU DÉBUT DES COURBES EN
FONCTION DE LA LONGUEUR D'ONDE

potentiel de la première dynode. Ceci constituait pour les premiers essais une marge de sécurité. Nous avons déterminé en effet par la suite que la zone de variation intéressante était en fait de $+ 1,3 \pm 0,1$ volt à 0 volt, si nous nommons 0 volt le potentiel négatif de la dynode n° 1.

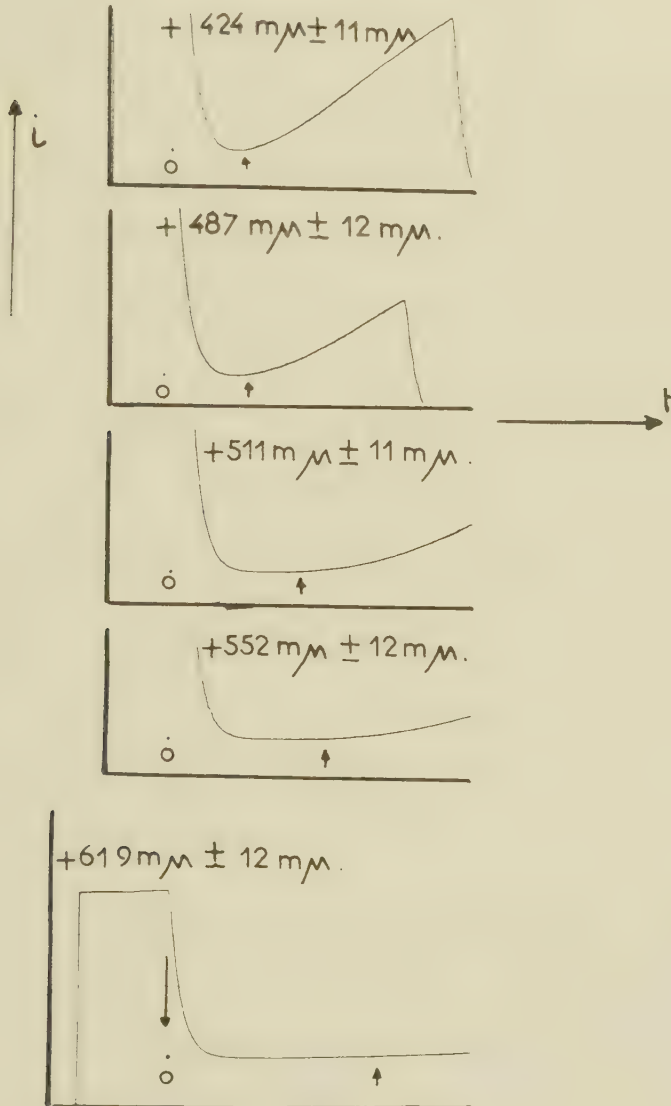
B) Montage proposé.

Par ce montage qui permet de diminuer la durée de la mesure, nous présentons planche I5 le lieu du début des courbes en fonction de la longueur d'onde (vitesse de déroulement du papier 120 mm./mn). Notons qu'ici, au début de la mesure, contrairement au montage précédent, il y a un temps de latence avant qu'on puisse tenir compte du tracé de la courbe. En effet, avant l'instant où se manie l'inverseur, le photomultiplicateur illuminé débite dans le galvanomètre. Au temps t le courant d'opposition amène le spot au 0 du galvanomètre. Six secondes étant le temps nécessaire à ce retour à 0, nous tenant aux observations pratiques, nous avons choisi un condensateur de 2 microfarads se déchargeant dans une résistance de 50.000 Ohms pour avoir au temps " $t+6$ secondes" un potentiel correct variant sensiblement linéairement jusqu'au delà de 20 secondes (°). Il fallait choisir au mieux la partie droite de l'exponentielle

(°) Nous avons mesuré la décharge du condensateur avec le voltmètre à lampes Heathkit modèle V7A : 1,45 volt après 5 secondes, 1,20 volt après 10 secondes, 1 volt après 15 secondes, 0,80 volt après 20 secondes, 0,70 volt après 25 secondes.

Lampe "6 volts"

+ Écrans interférentiels WILD.



Lieu du début des courbes en fonction de λ

MONTAGE AVEC LE CONDENSATEUR.

($v = V e^{-\frac{t}{RC}}$) pour les valeurs voulues, ce que nous avons fait de façon empirique, le calcul exact devant tenir compte de facteurs mal connus.

C) Quelques Résultats

Le point de départ des courbes étant variable en fonction de la radiation incidente, nous avons réalisé un étalonnage approximatif de notre dispositif en étudiant quelques spectres d'absorption bien connus. La courbe obtenue directement ne rappelle évidemment en rien l'allure du spectre d'absorption mais la dérivée première, d'après le principe même de la spectroscopie électronique énoncé par SZIKLAI (G.C.) & SCHROEDER (A.C.), nous renseigne beaucoup mieux.

La dérivée seconde s'est montrée superflue car elle ne reproduit que très imparfaitement le spectre, son établissement augmente inutilement les marges d'erreurs faites par appréciation des tangentes à une courbe.

Rappelons ici que les résultats à attendre du principe envisagé ne peuvent donner une précision des mesures comparable à celle des mesures données par les dispositifs optiques classiques.

Notre but n'est donc pas de donner un spectrogramme avec un pouvoir séparateur élevé mais de pouvoir localiser les maxima d'émission dans le spectre d'une source lumineuse très faible et de pouvoir suivre un phénomène transitoire durant

|| un temps très court.

d) Planches I6 et I7.
.....

Les spectres d'absorption présentés n'ont été réalisés qu'à des fins de vérification du système et pour apprécier de façon qualitative la définition du spectre enregistré. Nous avons établi les courbes dérivées des tracés en utilisant un dérivimètre A. OTT. Cet instrument de haute précision permet de calculer avec la meilleure appréciation possible la pente de la courbe en un point déterminé. En opérant point par point on a les valeurs permettant de construire la courbe dérivée.

Nous avons jugé utile de relever 15 points par courbe (tous les 5 mm). La vitesse de déroulement du papier millimétré a été fixée définitivement à 300 mm/mn.

Sur les courbes présentées qui sont des photographies d'enregistrement (°) une seconde correspond à 5 mm.

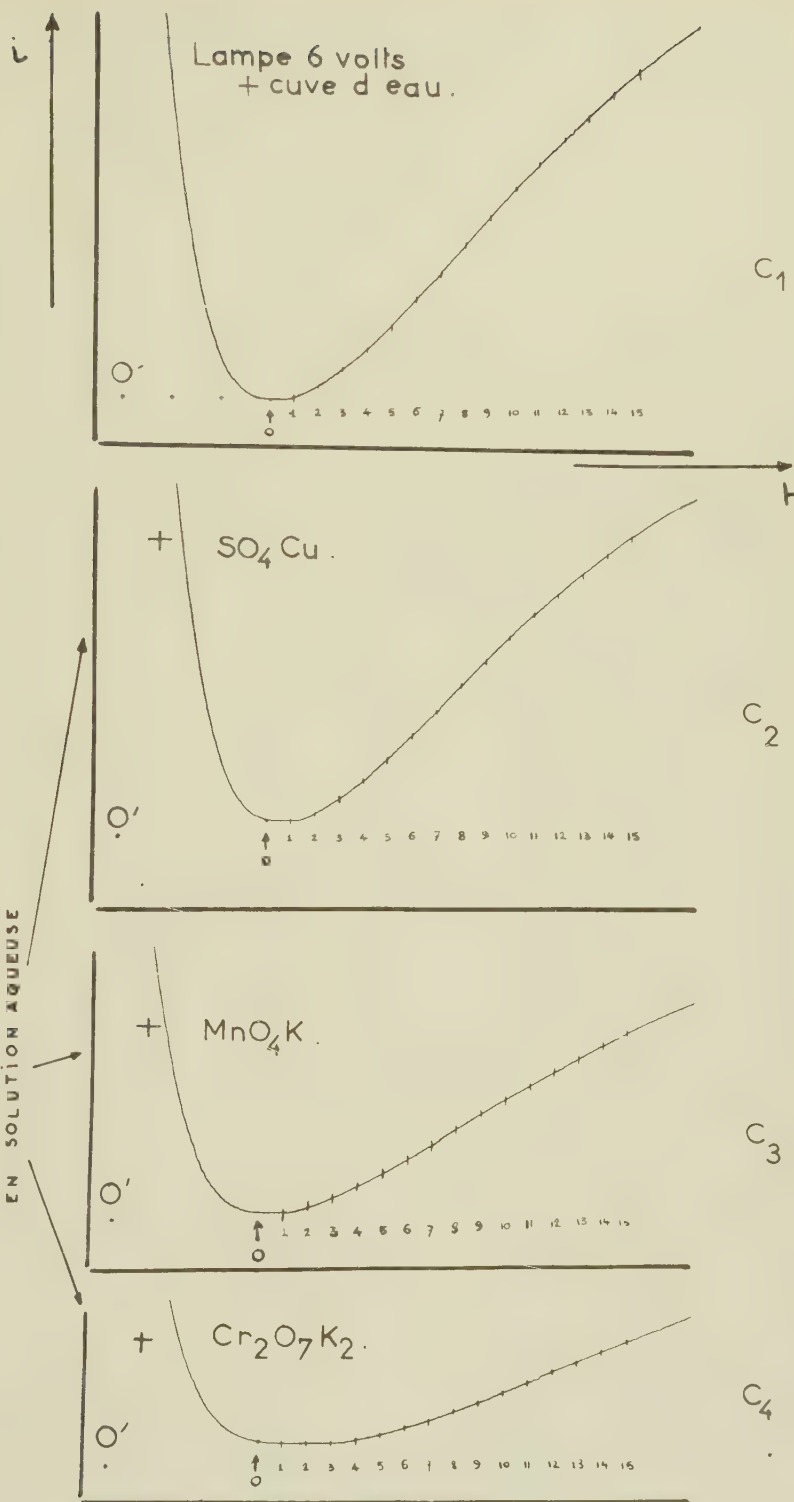
Nous avons vérifié ici l'approximation des résultats fournis par notre montage en étudiant l'absorption de diverses solutions aqueuses. Le spectre de référence nous a été fourni par la lumière d'une lampe "6 volts" à filament examinée à travers une cuve à faces parallèles remplie d'eau.

Nous avons représenté par le point O' le moment où le condensateur commence à débiter dans la résistance de 50.000 Ohms.

(°) Nous avons tenu à reproduire exactement les courbes obtenues pour montrer l'excellente stabilité du dispositif.

QUELQUES RÉSULTATS - Spectres d'absorption

EN SOLUTION AQUEUSE

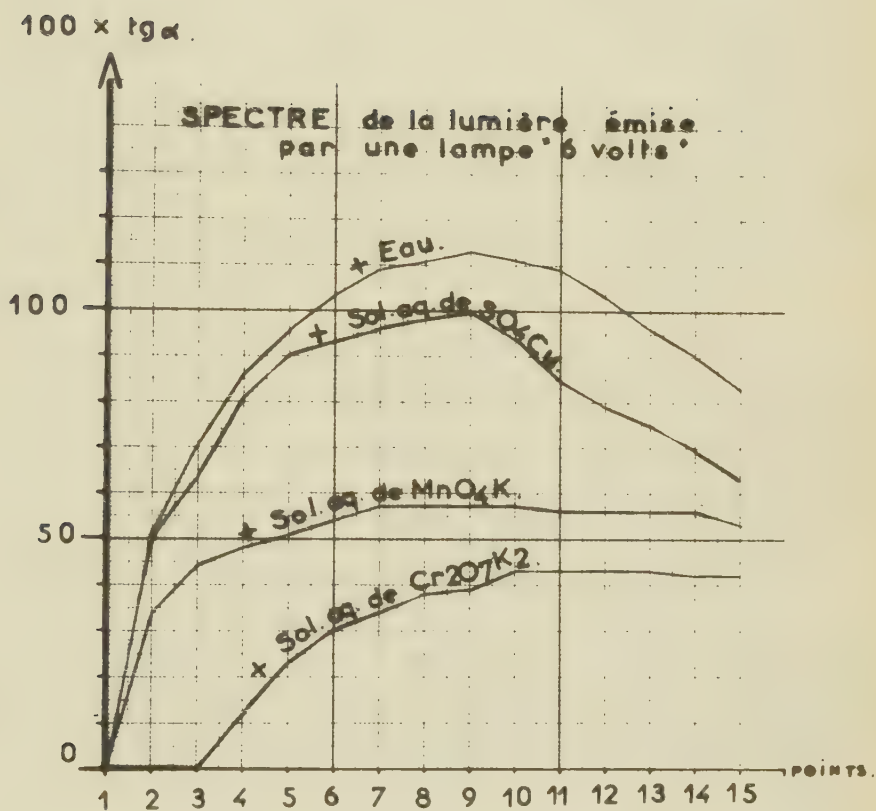


DEPOUILLEMENT DES COURBES

Spectres d'Absorption

Lampe 6 volts								
+ eau			+ SO ₄ Cu en sol. aq.		MnO ₄ K en sol. aq.		+ Cr ₂ O ₇ K ₂ en sol. aq.	
points	α	100 tg α	α	100 tg α	α	100 tg α	α	100 tg α
1	0	0	0	0	0	0	0	0
2	27	51	27	50	19	34	0	0
3	35	70	33	64	24	44	0	0
4	41	86	39	81	26	48	7	12
5	44	96	42	90	27	51	13	23
6	46	103	43	93	28,5	54	17	30
7	47,5	109	44	96	30	57	19	34
8	48	111	44,5	98	30	57	21	38
9	48,5	113	45	100	30	57	21,5	39
10	48	111	44	96	30	57	23,5	43
11	47,5	109	40,5	85	29,5	56	23,5	43
12	46	103	38,5	79	29,5	56	23,5	43
13	44	96	37	75	29,5	56	23,5	43
14	42	90	34,5	69	29,5	56	23	42
15	40	83	33	63	28	53	23	42

α = angle déterminant la pente en un point.



DÉPOUILLEMENT des COURBES.

Spectres d'absorption.

A partir du point 0 et de 5 mm en 5 mm (de seconde en seconde dans le temps) sont numérotés ensuite les points où ont été relevées les valeurs des pentes des courbes (Cette convention a été respectée pour les courbes présentées planche I9).

Les courbes C₂ et C₃ n'ont pas une grande signification. Par contre la courbe C₄ montre le retard du "démarrage" de la courbe (entre les points 4 et 5). Ceci signifie que ce spectre est déterminé par des radiations dont les photons ont une énergie cinétique moins forte que dans les spectres définis par les courbes C₂ et C₃.

En se rappelant que les photons des radiations violettes ont une énergie cinétique plus élevée que les photons des radiations rouges, on est amené à considérer la succession des couleurs visibles du violet au rouge entre le point 1 et le point I5.

Il en résulte bien que la courbe C₄ est peu riche en radiations violettes et bleues, ce qui est exact pour le spectre d'absorption du bichromate de potassium.

Nous présentons planche I6 bis, un tableau de chiffres consacré au dépouillement des courbes de ces spectres d'absorption.

La planche n° I7 figure d'après ces chiffres le dépouillement des spectres précédents.

- Le spectre d'absorption d'une solution aqueuse de sulfate de cuivre suit approximativement jusque dans le vert-jaune le spectre témoin. Il y a absorption dans le rouge.

- Le spectre d'absorption de la solution aqueuse de permanganate de potassium laisse voir une absorption dans le vert-jaune et un passage de la lumière dans le violet et le rouge.

- Le spectre d'absorption du bichromate de potassium laisse apparaître une absorption dans le violet-bleu.

Ces résultats ont été confirmés par la spectrographie habituelle.

Nous avons vérifié aussi l'exactitude des résultats en étudiant des filtres en gélatine Wratten KODAK (n° I6, 34 et 55) d'absorption connue.

β) Planches I8 et I9.
.....

Utilisant l'avantage du dispositif qui est la grande sensibilité d'une part et la rapidité d'enregistrement d'autre part au détriment d'une bonne définition du spectre, nous présentons ici des études spectrographiques que nous croyons irréalisables par des méthodes optiques.

Le tube témoin de phosphorescence, dont nous avons exploré le spectre, émet une lumière qui n'est visible qu'après plusieurs secondes d'accoutumance à l'obscurité. Par sa faible brillance, il ne peut pas donner une couleur définissable par l'oeil, mais seulement une lueur blafarde.

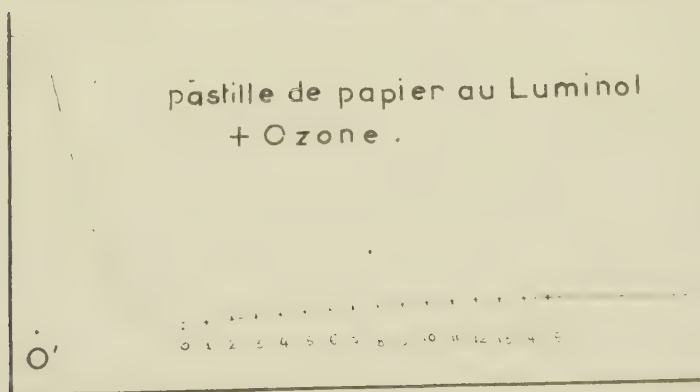
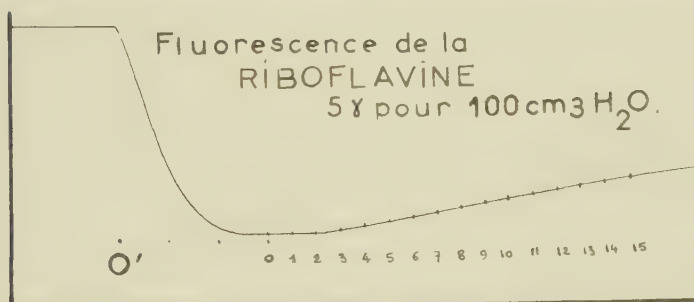
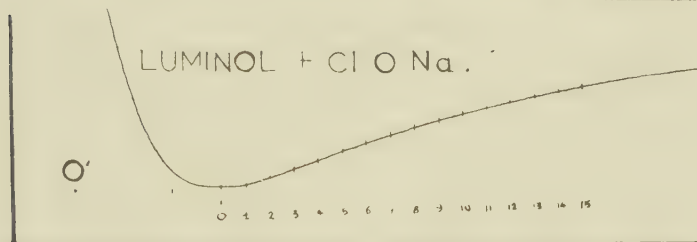
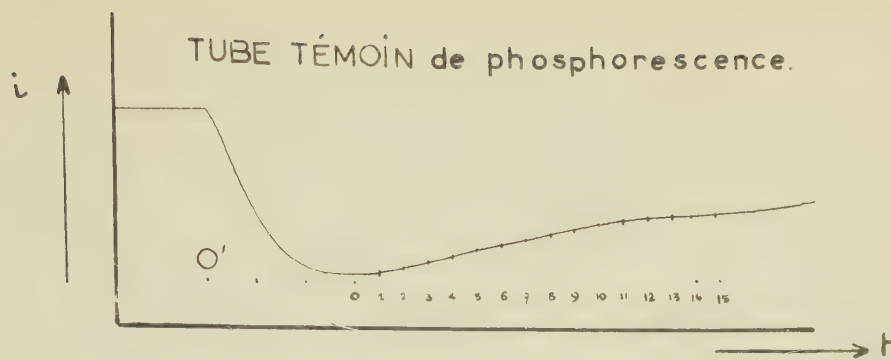
Nous avons étudié le spectre de chimiluminescence émis par l'action d'une solution d'hypochlorite de sodium à 0,01 mol. g./litre en milieu tampon (pH 10) sur un cyclohydrazide: le 3 amino - phtal - hydrazide (luminol) en solution à 0,005 mol. g./litre à pH 10 (milieu tamponné).

A cet effet, nous avons accolé à la photocathode du récepteur une glace transparente légèrement inclinée sur laquelle les deux liquides se mélangeaient. Cette réaction (4) est très éphémère et peu lumineuse pour ces concentrations, d'où la nécessité d'employer ce moyen pour l'analyse spectrale. Les deux liquides étaient renouvelés constamment au lieu du mélange par écoulement de burettes dont le débit était soigneusement déterminé.

Nous avons aussi utilisé ce dispositif pour étudier la fluorescence de la Riboflavine en concentration faible grâce au fluoromètre construit au laboratoire (6). L'écran interférentiel filtrant la lumière de fluorescence était remplacé ici par un verre jaune éliminant toutes les radiations réfléchies ou diffusées provenant directement de la source excitatrice.

Nous avons déterminé enfin le spectre d'oxyluminescence fourni par l'émission lumineuse résultant de l'action de l'ozone sur un papier au luminol préparé selon notre technique exposée au Ier Congrès de l'Ozone de Chicago (5).

Nous présentons, planche I8 bis, un tableau de chiffres



QUELQUES RÉSULTATS • Spectres d'émissions
lumineuses faibles. •

CAS LIMITES.

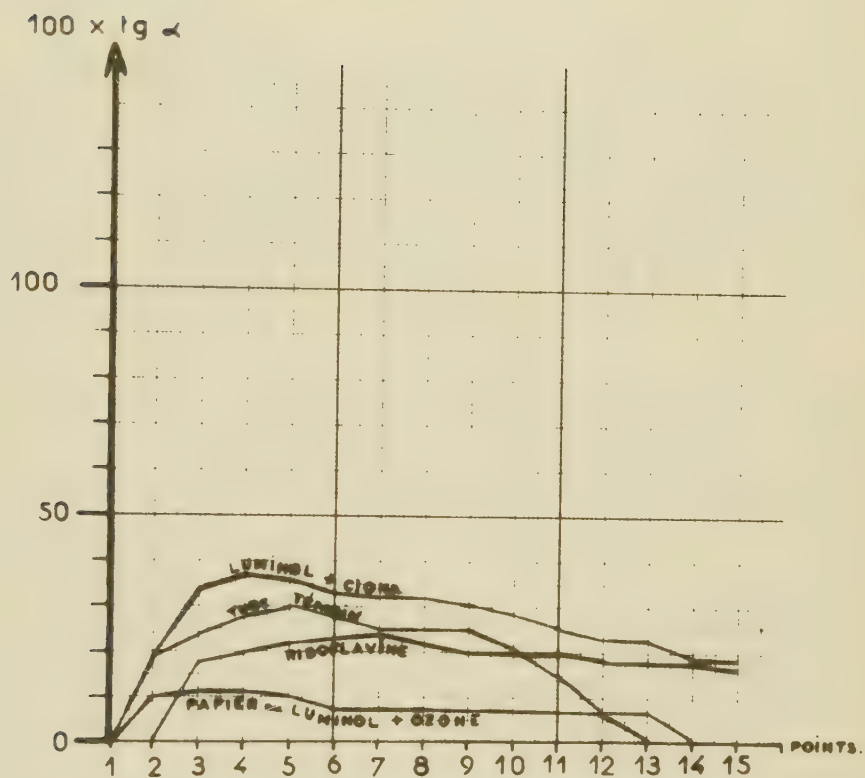
PLANCHE n° 18

DEPOUILLEMENT DES COURBES

Spectres d'émissions faibles

(spectres de bande)

Points	Fluorescence Riboflavine		Luminol + ClONa		Luminol + O ₃		Tube témoin phosphorescence	
	α	100 tg α	α	100 tg α	α	100 tg α	α	100 tg α
1	0	0	0	0	0	0	0	0
2	0	0	II	I9	6	IO	II	I9
3	IO	I7,6	I9	34	6,5	II	I4	24
4	II	I9,4	20,5	37	6,5	II	I5	27,7
5	I2,5	22	20	36	6	IO	I7	30
6	I3	23	I8,3	33	4,5	7,5	I5,5	27,5
7	I3,5	24	I8	32	4,5	7,5	I4	25
8	I2,5	22	I8	32	4,5	7,5	I4	25
9	II,5	20	I7	30	4	7	I4	25
IO	II,5	20	I5,6	28	4	7	I2	2I
II	II,5	20	I4,3	25,5	4	7	9	I5
I2	IO,5	I8,5	I3	23	4	7	4	7
I3	IO,5	I8,5	I3	23	0	0	4	7
I4	IO,5	I8,5	IO,5	I8,5	0	0	0	0
I5	9,5	I6,75	IO,5	I8,5	0	0	0	0



DÉPOUILLEMENT des COURBES

Spectres de faibles émissions
lumineuses

PLANCHE n° 19

consacré au dépouillement des courbes d'enregistrement de ces spectres d'émission que nous considérons comme des cas limites d'utilisation de notre dispositif.

La planche I9 figure d'après ces chiffres le dépouillement de ces spectres.

Tous ces spectres, comme on le sait, sont des spectres de bande large. Ils offrent un maximum que nous pouvons localiser ici dans l'échelle spectrale visible, alors que leur trop faible brillance ne permet pas de distinguer à l'oeil la couleur de leur émission lumineuse.

Aux erreurs d'expérience près, nous pouvons situer les maxima des spectres d'oxyluminescence du luminol à la même longueur d'onde (bleu-violet).

Le maximum du spectre du témoin de phosphorescence est situé dans le vert. La vitamine B₂ émet un maximum étalé sur le vert et le jaune.

Ces sources lumineuses n'émettent pas de radiations rouges.

D) Conclusion.

Dans cette étude, nous avons présenté un dispositif très simple prouvant que le principe photométrique d'EINSTEIN, concrétisé en ce domaine par les travaux de G.C. SZIKLAI et A.C. SCHROEDER sur les cellules photoélectriques à vide, pouvait aussi être ap-

plicable aux photomultiplicateurs, à la condition que leurs dynodes aient des formes telles que les électrons soient obligés de les rencontrer dans l'ordre normal pour des tensions anormales.

Le pouvoir de résolution de ce dispositif peut sans doute être augmenté, mais il sera toujours très rapidement limité d'après le principe même de la distribution de l'énergie cinétique des photons. Dans le cas des spectres continus ou à bande très large, la méthode peut être intéressante, grâce à sa sensibilité énormément accrue, par rapport aux méthodes usuelles.

La durée d'enregistrement est courte. Nous l'avons volontairement fixée à 20 secondes pour tenir compte de la période du galvanomètre à cadre mobile employé. Il serait possible d'appliquer, comme l'ont fait les auteurs américains avec les cellules, une tension en "dents de scie" (°) correctement ajustée, de fréquence telle que les résultats pourraient être convenablement transcrits sur un enregistreur à plume. Ceci donnerait l'instantanéité des mesures qui seraient dépouillées graphiquement ultérieurement.

On peut donc espérer améliorer le montage:

1°) En jouant éventuellement sur les tensions appliquées aux diverses dynodes.

2°) En ajustant, en fonction des lois de l'optique électronique, la forme du photomultiplicateur en vue de cette application parti-

(°) Ici la faible valeur de cette tension en dents de scie permettrait un montage à transistors.

culière.

3°) En améliorant les dispositifs de différenciation électronique par l'emploi simultané de deux photomultiplicateurs alimentés par deux tensions identiques, mais légèrement déphasées l'une par rapport à l'autre, en employant le principe utilisé par SZIKLAI (G.C.) et SCHROEDER (A.C.) (43) dans leur montage à deux cellules photoélectriques.

4°) En associant ce montage à celui d'une calculatrice électronique qui réaliserait certaines opérations avec une bien plus grande précision.

Il ne nous était pas possible, matériellement dans ce travail, de pouvoir appliquer ces suggestions.

o
o o

- RESUME ET CONCLUSIONS GENERALES -

=====

Ce travail a contribué à la recherche d'un principe d'analyse spectrale rapide et si possible instantané applicable à l'étude des sources lumineuses faibles.

Dans l'introduction, nous exposons deux orientations possibles de nos travaux:

- a) en conservant un analyseur de lumière classique, on modifie les méthodes classiques d'enregistrement (dispositifs spectrophotoélectromécaniques).
- b) on fait appel à des dispositifs originaux basés sur la théorie de l'énergie cinétique des photons d'EINSTEIN. Ces dispositifs ne comportent aucune optique (dispositifs photométriques).

Nous exposons, dans le premier chapitre, les principes et réalisations des montages spectrophotoélectromécaniques.

Nous expliquons comment nous avons été amené au choix de l'appareillage, notamment du récepteur de lumière et de l'appareil de lecture.

Deux catégories de montages ont été exposées:

- Le montage n° 1 utilise le spectrographe C_I HUET, de luminosité extraordinaire, et fournissant un spectre de dimensions très restreintes. Le spectre est balayé par un élément (fente radiale - fente en développant de cercle - secteur en développante de cercle). La lumière sélectionnée dans le temps par l'élément de balayage agit sur un photomultiplicateur combiné à un oscilloscope cathodique. Cet appareil de lecture donne instantanément une courbe relative du spectre.
- Le montage n° 2 utilise le principe du retour inverse de la lumière. Le spectrographe A II HUET sert de monochromateur. Il est possible d'utiliser par l'emploi de ce dispositif un photorécepteur bien plus sensible puisque la question d'encombrement ne joue plus.

Nous exposons dans le deuxième chapitre les principes et réalisations des montages photoélectriques.

Etudiant l'effet d'une modification progressive en fonction du temps du seuil photoélectrique d'une cellule à vide, nous avons été amené à expliquer le principe d'une analyse spectrale relative

théorique par l'électronique.

Nous avons repris les travaux de SZIKLAI (G.C.) et SCHROEDER (A.C.) (43) appliqués à la théorie d'EINSTEIN.

Nous expliquons les difficultés techniques auxquelles nous nous sommes heurté. Nous avons orienté nos travaux personnels vers l'emploi des photomultiplicateurs alimentés anormalement pour obtenir une grande sensibilité et une rapidité de la mesure.

Quelques montages préliminaires décrits nous amènent au montage photoélectrique final proposé.

Voici le principe de ce dernier:

Un condensateur se déchargeant modifie de façon déterminée le potentiel de la photocathode d'un photomultiplicateur convenablement choisi. Il en résulte une modification progressive en fonction du temps du seuil photoélectrique de ce photomultiplicateur qui débite dans un galvanomètre enregistreur de période rapide. La courbe obtenue est fonction de la nature de la répartition spectrale de l'énergie dans le spectre. La dérivée de cette fonction, par rapport au temps, représente cette répartition spectrale.

Résultats:

Les dispositifs spectrophotoélectromécaniques se sont avérés intéressants en particulier pour l'examen instantané des spectres d'absorption et de fluorescence, ce qui introduit une notion d'étude cinétique des spectres.

Les spectrogrammes sont mieux définis dans le montage du deuxième type que dans ceux du premier, mais la stabilité de l'image est plus délicate à obtenir.

Ces dispositifs n'étaient pas suffisamment sensibles à notre gré.

Le montage photométrique proposé a un mauvais pouvoir de résolution mais est doué par contre d'une sensibilité peu ordinaire.

Il est capable de nous renseigner très rapidement sinon instantanément sur le spectre de sources lumineuses si faibles que l'oeil ne peut en déterminer la couleur.

Nous avons vérifié l'exactitude des résultats fournis par ce dispositif en étudiant simultanément des sources d'absorption connue, d'une part avec notre dispositif, d'autre part avec un spectrographe à enregistrement photographique.

Nous insistons enfin sur les améliorations possibles du montage proposé qui pourrait faire l'objet de recherches ultérieures en disposant d'un matériel plus spécialisé.

- R E P E R T O I R E B I B L I O G R A P H I Q U E -

=====

- (1) BAILEY (G.L.G.).
"Compte-rendu d'un colloque sur les applications à la spectroscopie des cellules à multiplicateur d'électrons".
J. Sci. Instrum. G.B. (1949), 26, n° 2, 53-56.
- (2) BAKER (E.B.) et ROBB (C.D.).
" A fast and sensitive bolometer and galvanometer system for an I.R. spectrometer".
Rev. Sci. Instrum. (dec.1943), 14, 356-359.
- (3) BARRY (W.).
"The new universal emission quantometer and its application".
Oesterr Chemiker Ztg (1954), 55, n° 21-22, 316.
- (4) BERNANOS E (A.) .
"Sur quelques caractéristiques de la réaction chimiluminescente du 3-aminophtalhydrazide avec l'hypochlorite de sodium".
Journal de Chimie Physique (sept.1952), 49, n° 9, 441-447.
- (5) BERNANOSE (A.J.) et RENE (M.G.) .
"Oxyluminescence of a few fluorescent compounds of Ozone.
Advances in Chemistry series (1959), 21, 7-12.
(International Ozone Conference, Chicago, Nov , 28-30, 1956)
- (6) BERNANOSE (A.) et RENE (M.).
"Fluoromètre à Photomultiplicateur".
Bull. Soc. Pharm. Nancy, n° 28, mars 1956.
- (7) BEITZ (R.C.).
"A high speed cathode ray indicating spectrophotometer."
"J. Opt. Soc. Amer. (1953), 43, n° 9, 775-776.

(8) BLANQUET (P.).

"Précautions à prendre pour l'utilisation des cellules photoélectriques comme élément récepteur dans les spectrophotomètres à lecture directe".

Bull. Soc. Pharm. Bordeaux (1951), 89, n° 4, 180-183.

(9) BLET (G.).

"Quelques considérations sur l'emploi des photopiles en spectrographie".

dans "Groupement pour l'avancement des méthodes spectrographiques" (XVVe Congrès).

Méru, Oise. J. Brard, 1954, 79-89.

(10) BLET (G.).

"Enregistrement oscillographique des spectres",

dans "Groupement pour l'avancement des méthodes spectrographiques" (XVIIème Congrès).

Méru, Oise. J. Brard, 1954, 91-99.

(11) BONSACK (W.).

"Quantomètre en métallurgie".

Metal Progr. U.S.A. (Déc.1947), 52, 975-978.

(12) BREHM (R.K.).

"A new approach to direct reading spectrochemical analysis".

Iowa state coll. J. Sci. (1955), 29, n° 3, 383-385.

(13) BUCKERT (H.).

"Ein Industrie Spektrograph für direkte Messung".

Metall. Dtsch. (1954), n° 23-24, 940-945.

(14) COLLIER (H.B.), BARSCHEL (R.P.).

"Adaptation of multiplier photometer to Beckman spectrophotometer".

Anal. chem. U.S.A. (1952), 24, n° 6, 1030-1031.

(15) COMTE (M.).

Thèse de Pharmacie (1955) Université de Nancy.
3ème série, n° 80.

(16) DALY (E.F.).

"Infrared recording with the cathode ray oscilloscope".
Nature G.B. (26 Octobre 1946), 158.

(17) DANLOUX et DUMESNILS.

"Le calcul analogique par courants continus".
Dunod, éditeur.

(18) DAUVILLIER (A.).

"Spectrophotomètre Photoélectrique enregistreur pour
éclairagements crépusculaires".

C.R. Paris, (29 avril 1946), 222, 1042-1044.

(19) DEJARDIN (G.), JANIN (J.) et PEYRON (M.).

"Dispositif pour l'étude spectrophotométrique de faibles
rayonnements dans le proche infra-rouge".

C.R. Acad. Sci. Fr. (1954), 238, n° 2, 224-226.

(20) DIEKE (G.H.).

"A semi automatic method for spectroscopic wavelength
and intensity measurements."

Spectrochim. Acta G.B. (1956), 8, n° 3, 189.

(21) DIEKE (G.H.) et CROSSWITE (H.M.).

"Direct intensity measurements of spectrumlines with
photomultipliers tubes".

J. Opt. Soc. Amer. (Juillet 1945), 35, 471-480.

(22) FUNFER (E.).

"Construction d'un spectrochronographe à l'aide d'un
transformateur d'image",

dans "Groupement pour l'avancement des méthodes spectro-
graphiques" (XVème Congrès).

Méru, Oise, J. Brard (1953), 29-33, 35, 37, 39.

(23) GOLAY (N.J.E.).

"Static multislit spectrometry and its application to the
panoramic display of infrared spectra".

J. Opt. Soc. Amer. (1951), 41, n° 7, 468-472.

(24) HANSEN (G.).

"Vergleich der Leistung von Auge, photographischer Schlicht und elektrischer Strahlung seempfängern bei Spektralphoto metrischer Arbeiten".

Microchim. Acta. Austr. (1955), n° 2-3, 709-714.

(25) HASLER (M.F.), DAVIDSON (E.), ORR (E.) et BARRY (W.H.).

"The new universal quantometer and its application".

Microchim. Acta. Austr. (1955), n° 2-3, 596-609.

(26) HEIGL (J.J.), DUDENBOSTEL (B.F.), BLACK (J.F.) et WILSON (J.A.).

"Spectromètre Raman à enregistrement direct".

Anal. Chem. U.S.A. (1950), 22, n° I, 154-159.

(27) HOLMES (F.).

"Electronics in automatic direct reading spectrophotometer for the analysis of metals".

J. Brit. Inst. Radio Engrs. (1955), 15, n° 3, 163-176.

(28) JUPE (J.H.).

"Présentation sur un oscilloscope à rayons cathodiques des indications d'un spectromètre infrarouge".

Electronics U.S.A. (1949), 22, n° II, 189, 191, 193.

(29) KING (J.), TEMPLE (R.B.) et THOMPSON (H.W.).

"Infra red recording with the cathode ray oscilloscope".

Nature G.B. (10 août 1946), 158, 196-197.

(30) KLEMAN (B.).

"Spectroscopic investigation with a photomultiplier tube".

(Ark. Fys. Sverige (1950), I, n° 6, 537.

(31) LUBBERS (D.) et NIESEL (W.).

"Ein Kurzzeitspektralanalysator zu Registrierung rash verlaufen- der Anderungen der Absorption".

Naturwissenschaftten Dtsch. (1957), 44, n° 3, 60.

(32) MAEDER (D.), MIESCHER (E.).

"Über eine methode zur Messung Zeitlich rasch veränderlichen Spektren".

Helv. phys. Acta (1942), 15, n° 6, 511-513.

- (33) MENZIES (A.C.), SKINNER (J.).
"Recent advances in direct reading spectroscopic analysis".
Mikrochim. Acta. Austr. (1955), n° 2-3, 614-629.
- (34) METHA (S.K.) et JOSHI (R.D.).
"Direct measurements of spectral intensity by photomultiplier tube".
dans "Proceedings of the 40 th Indian science congress",
Lucknow, 1953.
- (35) MILAZZO (G.).
"Kritische Gegenüberstellung photographischer und photoelektrische apparate und methoden der Absorption - spectroscopie".
Microch. Acta. Austr. (1955), n° 2-3, 714-727.
- (36) NAISH (J.M.).
"A multiplier photocell attachment for use with prism spectrographs".
J. Sci. Instrum. G.B. (1951), 28, n° 5, 136-140.
- (37) ORSAG (J.).
"Un équipement spectrographique à lecture directe",
dans "Groupeement pour avancement des méthodes spectrographiques" (XIIIème Congres).
Néru, Cise, J. Brard (1956), 61-67, 69, 71-73.
- (38) PFUNDT (H.), KREMPL (H.), DORSCH (R.).
"Erfahrungen mit lichtelektrischen Messungen von Linienintensitäten beim des Emissionsspektralanalyse".
Z. angew. Phys. Dtsch. (1956), 8, n° 1, 16-20.
- (39) POWEL (H.).
"Spectromètre I.R. avec présentation sur oscillographe cathodique".
Anal. chem. U.S.A. (1956), 22, n° 7, 958.
- (40) ROBIN (Mme S.).
"Progrès récents en spectrophotométrie photoélectrique dans l'ultra-violet lointain".
Ann. Ec. Sup. Sci. A.O.F. (1955), 2, 9-20.

- (41) ROHNER (E.), STRUTT (M.J.O.).
"Ein automatischer filter Spektrograph".
Sci. electr. Suisse (1957), 3, n° 1, 1-15.
- (42) ROSSMARK (H.H.K.).
"Quantométrie".
Chem. Weekbl. Nederl. (1954), 50, n° 51, 894-898.
- (43) SZIKLAI (G.C.), SCHROEDER (A.C.).
"Electronic spectroscopy".
J. appl. Phys. U.S.A. (oct.1946), 17, 763-767.
- (44) VOUAUX (P.).
"Sur la mise en évidence de l'électroluminescence chez
certains composés organiques".
Thèse de Pharmacie - Université de Nancy (1956),
3ème série, n° 89.
- (45) WEISER (H.B.).
J. phys. chem. (1917), 21, 37.
- (46) WEISER (H.B.).
J. phys. chem. (1918), 22, 439.

D I V E R S :

- (47) - Traité de Mathématiques A. MERCIER (1949), tome 1, p.516.
- (48) - PHOTOELECTRIC SCANNING UNIT FOR SPECTROGRAPHS.
J. sci. Instrum. G.B. (1951), 28, n° 5, 158-159.
- (49) - SPECTROPHOTOMETRE ENREGISTREUR B.G. 201.
Mesures Fr. (1950), 15, n° 160, 385-393.
- (50) - U.S. patent n° 1.450.265, 3 av. 1923.

- TABLE DES MATIERES -

Pages n°

<u>AVANT PROPOS</u>	1
---------------------------	---

INTRODUCTION

Orientation des recherches:

1) Modification des méthodes d'enregistrement des spectres avec un analyseur de lumière classique	4
2) Dispositifs dépourvus de l'optique classique des analy- seurs de lumière	9

CHAPITRE I

Dispositifs spectrophotoélectromécaniques (Principe-Appareil-
lage)

I°) GENERALITES.

A) Choix du récepteur de lumière	14
B) Choix de l'appareil de lecture	19

II°) PRINCIPE DES MONTAGES IMAGINES.

A) Premier type	22
B) Deuxième type	22

III°) REALISATIONS..... 24

A) Montage spectrophotoélectromécanique du premier type.

I°) Appareillage	25
a) Spectrographe.....	25
b) Eléments de balayage.....	27
c) Stabilité des sources.....	35
d) Photorécepteur.....	37
2°) Montage proposé	38

B) Montage spectrophotoélectromécanique du deuxième type.

I°) Appareillage.....	39
a) Spectrographe	39
b) Elément de balayage.....	40
c) Sources lumineuses.....	41
d) Photorécepteur	42
e) Lecteur.....	42
2°) Montage proposé.....	42

CHAPITRE II

Dispositifs photoélectriques (Principe-Appareillage)

1°) ETUDES PRELIMINAIRES

A) Principe de la spectroscopie électronique.....	45
B) Montage de Georges C. SZIKLAI et Alfred C.SCHROEDER	48
C) Réalisation.....	50

2°) TRAVAUX ORIGINAUX

A) Montages préliminaires	56
a) Principe	56
b) Montage n° 1	56
c) Montage n° 2	59
d) Montage n° 3	60
B) Montage proposé	61

CHAPITRE III

Résultats.

1°) DISPOSITIFS SPECTROPHOTOELECTROMECHANQUES.

A) Montage spectrophotoélectromécanique du premier type	65
a) Balayage par une fente radiale.....	65
b) Balayage par une fente en développante de cercle	69
c) Balayage par le secteur	70
B) Montage spectrophotoélectromécanique du deuxième type.....	71
C) Conclusion.....	72

2°) DISPOSITIFS PHOTOMETRIQUES.

A) Premiers résultats - Montage avec le diviseur de tension mécanique	73
B) Montage proposé	75
C) Quelques résultats.....	76
D) Conclusion	83

<u>CONCLUSION GENERALE</u>	86
----------------------------------	----

<u>REPERTOIRE BIBLIOGRAPHIQUE</u>	90
---	----

UNIVERSITE DE NANCY

FACULTE DE PHARMACIE

-:-:-:-

T H E S E

présentée par Monsieur R E N E Michel

Né le 4 Juillet 1930 à LEVALLOIS PERRET (Seine)

Nationalité française,

et portant le titre:

CONTRIBUTION A L'ANALYSE SPECTRALE RAPIDE D'EMISSIONS LUMINEUSES
FAIBLES.

Vu,

Nancy le 4 Mai 1960

Le Président de Thèse,

F. KAYSER.

Vu et approuvé,

Nancy le 4 Mai 1960

Le Doyen de la Faculté

F. KAYSER.

Vu et permis d'imprimer,

NANCY, le 5 mai 1960

Le Recteur de l'Académie

Président du Conseil de l'Université,

G. MAYER .

